



# Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation.

Guillaume Limousin

## ► To cite this version:

Guillaume Limousin. Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation.. Hydrologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00128889

**HAL Id: tel-00128889**

**<https://theses.hal.science/tel-00128889>**

Submitted on 4 Feb 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

*présentée par*

**Guillaume LIMOUSIN**

*pour l'obtention du titre de*

**Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1**

*Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement*

---

## **Transfert de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation.**

---

*Directeur de thèse : Dr Jean-Paul GAUDET*

*Soutenue le 6 octobre 2006 devant le jury composé de :*

Pr Laurent CHARLET	Université Joseph Fourier, Grenoble	Président du jury
Pr Michel SARDIN	Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy	Rapporteur
Dr Daniel TESSIER	Institut National de la Recherche Agronomique, Versailles	Rapporteur
Dr Jean-Paul GAUDET	Université Joseph Fourier, Grenoble	Directeur de thèse
Dr Véronique BARTHÈS	Commissariat à l'Energie Atomique, Grenoble	Examinatrice
Dr Mohamed KRIMISSA	Electricité De France, Chatou	Invité

Thèse préparée au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble, Direction de la Recherche Technologique, Laboratoire des Innovations pour les Technologies des Energies nouvelles et des Nanomatériaux, Département des Technologies pour les NanoMatériaux, Laboratoire de Technologies des Traceurs ; ainsi qu'au Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement de Grenoble (Unité Mixte de Recherche du Centre National de la Recherche Scientifique, de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, de l'Institut de Recherche pour le Développement et de l'Université Joseph Fourier).



*Nous devons envisager l'état présent de l'univers comme l'effet de son état antérieur et comme la cause de celui qui va suivre. Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome ; rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux.*

*Pierre-Simon Laplace, 1814.*

*Une cause très petite, qui nous échappe, détermine un effet considérable que nous ne pouvons pas ne pas voir, et alors nous disons que cet effet est dû au hasard. Mais, lors même que les lois naturelles n'auraient plus de secret pour nous, nous ne pourrions connaître la situation initiale qu'approximativement. Si cela nous permet de prévoir la situation ultérieure avec la même approximation, c'est tout ce qu'il nous faut : nous dirons que le phénomène a été prévu, qu'il est régi par des lois. Mais il n'en est pas toujours ainsi, il peut arriver que de petites différences dans les conditions initiales en engendrent de très grandes dans les phénomènes finaux.*

*Henri Poincaré, 1908.*

*Personne ne peut imaginer que deux gaz contenus dans un récipient et initialement séparés, puissent se mélanger et à nouveau se séparer au bout de quelques jours, puis se mélanger encore, et ainsi de suite. Au contraire, on peut trouver un temps énormément long comparé à la puissance de dix de la puissance de dix de la puissance de dix d'une année, au bout duquel on constaterait une séparation des gaz. Il faut reconnaître que cela équivaut à ne jamais se produire.*

*Ludwig Boltzmann, 1898.*

*La théorie de l'entropie croissante de Boltzmann, postulant que les systèmes physiques passent d'un état ordonné à un état désordonné, impliquait une direction du temps, en contradiction flagrante avec la physique newtonienne qui n'avait pas, elle, de direction du temps (...). Certains de ses collègues la rejetèrent parce que, justement, elle semblait contredire la physique newtonienne dans laquelle, si vous connaissez le présent de l'état d'un système donné, vous pouvez prédire aussi bien son passé que son futur.*

*Grégory Chaitin, 2002.*



# Remerciements

La première personne que je voudrais remercier, vous ne la trouverez nulle part dans la liste officielle de mes encadrants. Cette personne, c'est Stéphanie Szenknect. Elle m'a conseillé, aidé et soutenu du premier au dernier jour de ce travail de thèse. Elle m'a accordé beaucoup de son temps et m'a fait partager ses impressionnantes compétences techniques. J'aimerais tant pouvoir lui rendre un jour toute l'aide qu'elle m'a offert. Mais mon savoir-faire est tellement limité face au sien que j'en suis bien incapable pour l'instant. A défaut, je lui souhaite donc épanouissement et pleine reconnaissance dans sa vie professionnelle.

Evidemment, je remercie aussi très chaleureusement Jean-Paul Gaudet, mon directeur de thèse, et Véronique Barthès, mon encadrante au Commissariat à l'Energie Atomique. J'ai eu la chance et même le privilège d'être supervisé par deux personnes disponibles, attentives mais également exigeantes. Grâce à leur soutien et à leur coordination, l'avantage d'être doctorant est de se sentir soutenu et de pouvoir se décharger de beaucoup de contraintes administratives...

Je souhaite également remercier l'instigateur de cette thèse : Laurent Le Saout, ainsi que son successeur : Mohamed Krimissa, qui, en décidant le co-financement, m'ont fait confiance pour cette recherche. Grâce à Electricité De France et au Commissariat à l'Energie Atomique, j'ai eu accès à des moyens exceptionnels, rarement disponibles pour un doctorant. J'espère avoir su les mettre à profit pour atteindre les objectifs qui m'avaient été fixés.

Vous devinerez en lisant ce document que cette étude fut un travail d'équipe. Il est très inhabituel de se retrouver dans un laboratoire où les thèmes de recherche vont de la contrefaçon à l'hydrologie, du transfert atmosphérique aux piles à hydrogène, des nanomatériaux à la diffusion ionique. Quels que soient les avantages et les inconvénients de cette organisation, c'est une chance extraordinaire pour un doctorant, tant les compétences et les idées sont multiples ; sans parler des bricoleurs de génie. Merci en particulier à David Alincant, Philippe Berne, Christophe Brouard, Patrick Burghoffer, Barbara Caniffi, Daniel Getto, Georges Gousseau, Sylvie Motellier, Pierre Saint-Bonnet, Dominique Thoby, Jackie Viand-Bastien, Sakina Yahiaoui, et tous les autres employés du Laboratoire de Technologies des Traceurs et leur directeur : François Tardif, ainsi que leur ancienne directrice : Annie Trégourès. Merci aussi à mes collègues stagiaires et doctorants qui ont contribué à la bonne ambiance, en particulier Bertrand Barbier, Pierre Boulin, Solenn Cotel, Anne De Becdelièvre, Julien Dupont, Nicolas Faure, Florian Filit, Guillaume Gilet, Clémentine Gombert, Marie-Pierre Isaure, Isabelle Landry, Hélène Mas, Tristan Mourre, Jimmy Nesbit, Hugues Poulat.

Enfin il y a toutes les personnes extérieures à cette recherche qui ont apporté leur appui ou leurs compétences. Merci à Jean-Marc Lapetite, à Jean-Paul Laurent et à Rafael Angulo-Jaramillo pour les prêts de matériel et le temps passé à m'avoir formé. Merci à Sylvain Mazuel pour ses conseils en géostatistique et ses modélisations. Merci à Laurent Charlet et à Vincent Hallaire pour avoir accepté d'améliorer et de co-signer plusieurs articles. Merci à Marie-Anne Berton, Alain Ensuke et Sylvain Verbecq pour m'avoir ouvert les portes de la centrale nucléaire de Brennilis. Merci à Jacques Roguier, conducteur de pelleuse aux doigts de fée. Merci à Romain Castagné pour avoir accepté de se faire les muscles. Merci beaucoup à tous les employés du service de neuro-radiologie de l'hôpital de Grenoble, qui se sont sans doute demandés si ce n'était pas plutôt mon cerveau qu'il fallait passer au scanner à la place des carottes de sol.

En bref, merci à toutes celles et à tous ceux qui m'ont supporté, dans les deux sens du terme. Vous aurez compris que si certains aspects de ce travail ne sont pas satisfaisants, je ne peux m'en prendre qu'à moi-même.



# Résumé

Le transfert des contaminants dans la zone non-saturée des sols est gouverné par de nombreux mécanismes. Parfois, les études de terrain sont difficiles à mettre en œuvre, et il se pose la question de la transposabilité des résultats de laboratoire vers une situation de terrain.

Le site de la centrale nucléaire de Brennilis (Finistère) a été choisi pour étudier le transfert du strontium, du cobalt et de traceurs inertes dans le sol. Plusieurs échelles d'observation ont été testées (tube à essai, réacteur agité à flux ouvert, colonne de sol tamisé, lysimètre de sol remanié ou non, mesures de terrain) afin de déterminer, à chaque échelle, les principaux facteurs d'influence du transfert des contaminants, puis de vérifier l'adéquation des différentes échelles d'observation entre elles et leur représentativité par rapport au terrain.

Concernant les propriétés hydrodynamiques du sol, la porosité, la teneur en eau sur le terrain, la vitesse porale aux teneurs en eau du terrain, la conductivité hydraulique à saturation et le coefficient de dispersion de ce sol remblayé sont spatialement moins hétérogènes que dans les sols agricoles ou non-anthropisés. Les résultats obtenus en lysimètre et sur le terrain suggèrent que l'hydrodynamique de ce sol non-structuré peut être étudiée sur un prélèvement remanié si le volume de sol est grand par rapport aux rares cailloux de grande taille. Concernant les interactions chimiques sol-contaminants, les isothermes du cobalt et du strontium sont non-linéaires au-delà de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. L'adsorption et la désorption du cobalt sont rapides et indépendantes du pH. Au contraire, en deçà de  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>, les isothermes du cobalt et du strontium sont linéaires, la désorption du cobalt est nettement plus lente que l'adsorption et le coefficient de partage ainsi que les cinétiques sont nettement dépendants du pH. Pour les deux éléments, les résultats obtenus en tube à essai, en réacteur agité à flux ouvert et en colonne de sol tamisé sont concordants. Par contre, l'adsorption du strontium en tube à essai à l'équilibre n'explique pas totalement les résultats du traçage sur le terrain.





# *Summary*

The transfer of contaminants in the unsaturated zone of soils is driven by numerous mechanisms. Field studies are sometimes difficult to set up, and so the question is raised about the reliability of laboratory measurements for describing a field situation.

The nuclear powerplant at Brennilis (Finistère, France) has been chosen to study the transfer of strontium, cobalt and inert tracers in the soil of this industrial site. Several observation scales have been tested (batch, stirred flow-through reactor, sieved-soil column, unpacked or repacked soil-core lysimeter, field experiments) in order to determine, at each scale, the factors that influence the transfer of these contaminants, then to verify the adequacy between the different observation scales and their field representativity.

Regarding the soil hydrodynamic properties, the porosity, the water content in the field, the pore water velocity at the water content in the field, the saturation hydraulic conductivity and the dispersion coefficient of this embanked soil are spatially less heterogeneous than those of agricultural or non-anthropic soils. The results obtained with lysimeter and field experiments suggest that hydrodynamics of this unstructured soil can be studied on a repacked sample if the volume is high compared to the rare big-size stones. Regarding the chemical soil-contaminant interactions, cobalt and strontium isotherms are non-linear at concentration higher than  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, cobalt adsorption and desorption are fast and independent on pH. On the contrary, at concentration lower than  $3.5 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>, cobalt and strontium isotherms are linear, cobalt desorption is markedly slower than adsorption and both cobalt partition coefficient at equilibrium and its reaction kinetics are highly pH-dependent. For both elements, the results obtained with batch, stirred flow-through reactor and sieved-soil column are in adequacy. However, strontium batch adsorption measurements at equilibrium do not make possible to describe the results of field transfer experiments.



# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>5</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>7</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>9</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....</b>	<b>19</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>25</b>
<b>1. PROBLÉMATIQUE .....</b>	<b>29</b>
1.1. OBJECTIFS ET DÉMARCHE DE L'ÉTUDE .....	30
1.1.1. Le changement d'échelle d'observation : une démarche graduelle de caractérisation	30
1.2. LA MIGRATION DES CONTAMINANTS DANS LES SOLS : UN PHÉNOMÈNE MULTIFACTORIEL	32
1.2.1. Les facteurs physiques contrôlant les mouvements de l'eau dans le sol.....	33
1.2.1.1. Les relations entre succion et teneur en eau .....	33
1.2.1.2. Les mécanismes hydrodynamiques du transfert des contaminants dans les sols .....	35
1.2.1.2.1. L'utilisation de traceurs inertes pour isoler les mécanismes hydrodynamiques ...	35
1.2.1.2.2. Le transfert des traceurs inertes dans les sols.....	36
1.2.2. Les facteurs chimiques contrôlant les interactions sol-contaminants .....	42
1.3. LES INFLUENCES DE L'ÉCHELLE D'OBSERVATION.....	47
1.3.1. Influence de l'échelle spatiale : l'« effet d'échelle ».....	47
1.3.1.1. Mise en évidence de l'effet d'échelle.....	48
1.3.1.2. Origines de l'effet d'échelle .....	49
1.3.1.3. Effet d'échelle sur la dispersion .....	51
1.3.2. Influence de l'échelle temporelle .....	55
1.3.3. Ordres de grandeur représentatifs.....	56
<b>2. MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>	<b>59</b>
2.1. MATÉRIEL .....	60
2.1.1. Contaminants étudiés .....	60
2.1.1.1. Le tritium.....	60
2.1.1.2. Le cobalt.....	60
2.1.1.2.1. Problématique environnementale du cobalt .....	60
2.1.1.2.2. Propriétés physico-chimiques du cobalt.....	61
2.1.1.2.3. Comportement géochimique du cobalt .....	63
2.1.1.3. Le strontium .....	66
2.1.1.3.1. Problématique environnementale du strontium.....	66
2.1.1.3.2. Propriétés physico-chimiques du strontium .....	66
2.1.1.3.3. Comportement géochimique du strontium.....	67
2.1.2. Site et sol étudiés.....	69


2.1.2.1.	Situation géographique et climatique .....	69
2.1.2.2.	Caractéristiques générales de la parcelle.....	70
2.1.2.3.	Profil pédologique .....	70
2.1.2.4.	Caractéristiques physiques du sol .....	72
2.1.2.5.	Caractéristiques chimiques du sol .....	78
2.2.	MÉTHODES .....	85
2.2.1.	Le tube à essai .....	85
2.2.2.	Le réacteur agité à flux ouvert.....	88
2.2.3.	La colonne de sol remanié et tamisé .....	91
2.2.4.	Le lysimètre de sol non-remanié .....	95
2.2.5.	L'infiltrométrie sur le terrain.....	99
2.2.6.	Le traçage de terrain .....	101
<b>3.</b>	<b>ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'EAU DANS LE SOL .....</b>	<b>103</b>
3.1.	GÉOMÉTRIE DU MILIEU POREUX .....	104
3.1.1.	Variabilité spatiale de la porosité .....	104
3.1.2.	Nature des hétérogénéités du milieu poreux .....	107
3.2.	COMPORTEMENT HYDROSTATIQUE DU SOL .....	108
3.2.1.	Répartition de l'eau dans le profil de sol.....	108
3.2.2.	Courbe succion-teneur en eau .....	110
3.3.	COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE DU SOL .....	112
3.3.1.	Variabilité spatiale de la conductivité hydraulique à saturation .....	112
3.3.2.	Variabilité spatiale de la vitesse porale moyenne aux teneurs en eau du terrain .....	114
3.3.3.	Variabilité spatiale du coefficient de dispersion .....	117
3.3.4.	Origine des hétérogénéités hydrodynamiques.....	117
3.4.	CONCLUSION .....	121
<b>4.</b>	<b>ETUDE DES INTERACTIONS CHIMIQUES SOL-CONTAMINANTS.....</b>	<b>123</b>
4.1.	EQUILIBRES D'ADSORPTION .....	124
4.1.1.	Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur l'arène granitique.....	124
4.1.2.	Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur la couche organique .....	132
4.1.3.	Influence du pH sur les isothermes d'adsorption .....	135
4.2.	VITESSES D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION .....	136
4.2.1.	Mise en évidence d'une hystérèse cinétique .....	136
4.2.2.	Mise en évidence de réactions rapides et lentes .....	140
4.2.2.1.	Facteurs influençant la proportion des réactions rapides et lentes .....	141
4.2.2.1.1.	Influence de la concentration .....	143
4.2.2.1.2.	Influence du pH .....	148
4.3.	COMPORTEMENT COMPLEXE DU STRONTIUM SUR LE TERRAIN.....	150
4.4.	CONCLUSION .....	154
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>		<b>157</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>		<b>161</b>

# Liste des tableaux et figures

## **Tableaux**

Tableau 1	p.82	Teneur en anions et en cations majeurs de l'eau équilibrée avec l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm ; comparée à la teneur en anions et en cations de l'eau artificiellement reconstituée (rapport sol/eau : 0,4 kg.L <sup>-1</sup> ). Les cations ont été mesurés par électrophorèse capillaire. Les anions ont été mesurés par chromatographie ionique.
-----------	------	---

## **Figures (1/6)**

Figure 1	p.31	Les différentes échelles d'observation et les dispositifs expérimentaux correspondants, du plus simple au plus représentatif, en relation avec les phénomènes qu'ils permettent d'étudier.
Figure 2	p.34	Courbe de succion en fonction de la teneur en eau.
Figure 3	p.36	La convection et la diffusion : les deux mécanismes de transfert d'un soluté à l'échelle porale.
Figure 4	p.38	Effet de l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement sur le transfert d'un soluté à l'échelle porale.
Figure 5	p.39	Effet de l'hétérogénéité des vitesses et de la diversité des chemins d'écoulement sur le transfert d'un soluté à l'échelle multiporale.
Figure 6	p.41	Transfert de molécules d'eau (a) à l'échelle porale pour un écoulement à vitesse constante et unidirectionnelle (convection-diffusion), b) à l'échelle multiporale et (c) à l'échelle macroscopique (advection-dispersion).
Figure 7	p.45	Adsorption d'un cation monoatomique $A^{2+}$ sur une surface négativement chargée par a) échange d'ion en sphère externe, b) complexation en sphère interne, c) précipitation de surface. Les molécules d'eau sont représentées par le symbole  . Les cercles en pointillés représentent les sphères d'hydratation des cations.
Figure 8	p.53	Différents types d'effet d'échelle sur le coefficient de dispersion (d'après Vogel & Roth, 2003).
Figure 9	p.55	Ordres de grandeur des temps caractéristiques de transfert de l'eau dans les sols et les nappes, et de réactions entre les contaminants et la phase solide du sol.

## **Figures (2/6)**

- Figure 10 p.62 Constante d'hydrolyse de différents cations monoatomiques en fonction de leur potentiel d'ionisation. La droite en pointillés indique la position des cations dont le comportement est purement électrostatique : les cations aux couches électroniques inférieures saturées se situent sur cette droite, tandis que les métaux de transition sont plus facilement hydrolysables. (D'après Huheey, 1972, p.72).
- Figure 11 p.69 Diagramme ombrothermique de la station météorologique de Saint-Servais, située à 5 km de Brennilis et soumise aux mêmes vents (moyenne sur 35 ans de 1967 à 2002).
- Figure 12 p.70 Localisation de la zone d'expérimentation sur la parcelle d'étude, à l'intérieur de la centrale nucléaire de Brennilis.
- Figure 13 p.71 Profil pédologique du terrain de la zone d'expérimentation.
- Figure 14 p.73 Masse volumique apparente sèche et teneur en eau massique en fonction de la profondeur, obtenues par pesée après prélèvement au cylindre.
- Figure 15 p.75 Porosité et teneur en eau volumique de l'arène granitique en fonction de la profondeur, calculées à partir de mesures de la masse volumique du solide et de la masse volumique apparente sèche.
- Figure 16 p.76 Distribution granulométrique normée de la couche organique par mesure au granulomètre-laser, avec ou sans dispersion chimique (sol préalablement tamisé à sec à 1 mm).
- Figure 17 p.77 Distribution granulométrique normée de l'arène granitique par mesure au granulomètre-laser, avec ou sans dispersion chimique (sol préalablement tamisé à sec à 1 mm).
- Figure 18 p.78 Fraction massique supérieure à 2 mm en fonction de la profondeur, mesurée par tamisage à sec.
- Figure 19 p.79 Teneur en carbone organique total en fonction de la profondeur, mesurée par combustion sèche sur le sol tamisé à sec à 2 mm.
- Figure 20 p.80 pH en fonction de la profondeur, mesuré par potentiométrie après mise en suspension du sol tamisé à sec à 2 mm dans l'eau ultra-pure avec un rapport sol/eau de 0,4 kg.L<sup>-1</sup>.
- Figure 21 p.84 Pouvoir tampon de l'arène granitique et de la couche organique en fonction du pH, mesuré par ajouts successifs d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- Figure 22 p.90 Principe de calcul de la quantité de contaminant adsorbé puis désorbé en réacteur agité à flux ouvert à partir des courbes de percée du contaminant et d'un traceur inerte.

## **Figures (3/6)**

- Figure 23 p.92 Courbes de percée d'un traceur inerte et d'un soluté réactif (ici : rétention du contaminant par le sol) en sortie de colonne de sol, obtenues à partir d'une injection instantanée et simultanée du traceur inerte et du soluté réactif en entrée de colonne.
- Figure 24 p.96 Coupe transversale d'un tube de polychlorure de vinyle et de la carotte d'arène granitique qu'il contient (le tube a été enfoncé en force dans ce sol). L'image a été obtenue par tomographie aux rayons X.
- Figure 25 p.97 Schéma d'instrumentation d'un tube lysimétrique contenant une carotte de sol.
- Figure 26 p.98 Données d'étalonnage des sondes TDR à partir de mesures effectuées dans un bac contenant de l'arène granitique non-tamisée de porosité 0,42 et pour trois teneurs en eau volumiques (0,16, 0,25 et 0,42). La régression a été réalisée par la méthode des moindres carrés sur les valeurs moyennes. *(IMPORTANT : après la rédaction de ce document, des problèmes de fiabilité des sondes TDR ont été détectés : les valeurs peuvent être comparées entre elles mais ne fournissent peut-être pas la valeur absolue réelle de teneur en eau volumique).*
- Figure 27 p.100 Principe de mesure indirecte de la conductivité hydraulique à saturation par la méthode « beerkan ».
- Figure 28 p.100 Schéma d'un infiltromètre à succion contrôlée.
- Figure 29 p.105 Semi-variogrammes de la porosité dans l'arène granitique selon toutes les directions de l'espace ou selon la direction horizontale seule.
- Figure 30 p.106 Semi-variogrammes de la porosité dans l'arène granitique selon toutes les directions de l'espace, avec ajustement manuel d'un modèle mixte sphérique-pépitique.
- Figure 31 p.108 Plan au sol des emplacements de chaque sondage à la carrière pour les mesures de teneur en eau. Pour chaque sondage (croix cerclées sur le schéma), le sol a été prélevé tous les 10 cm jusqu'à 100 cm, sauf pour les sondages du 09/01/04 (prélèvements jusqu'à 70 cm).
- Figure 32 p.109 Profils moyens de teneur en eau volumique à différentes périodes, a) dans le sol où la couche organique surmonte l'arène granitique, et b) dans le sol où l'arène granitique est affleurante. Chaque point correspond à une valeur moyenne issue de 8 mesures à des emplacements espacés d'environ 40 cm chacun.



## **Figures (4/6)**

- Figure 33 p.111 Courbes succion-teneur en eau volumique de l'arène granitique obtenues par mesures humidimétriques et tensiométriques lors d'un drainage en lysimètre à partir de sol saturé en profondeur ; comparées aux courbes construites grâce à la méthode BEST (Lassabatère et al., 2006) à partir de mesures granulométriques et d'infiltrométrie à différents endroits sur le terrain, jusqu'à saturation (les teneurs en eau résiduelle et à saturation ayant été préalablement fixées à 0,01 et 0,44, respectivement).
- Figure 34 p.113 Répartition spatiale de la conductivité hydraulique à saturation en arène granitique selon un espacement de 50 cm entre deux mesures adjacentes.
- Figure 35. p.115 Profils de concentration en bromure (traceur inerte) dans la solution du sol en arène granitique, issus d'un traçage sur le terrain par épandage instantané (hauteur d'eau effectivement infiltrée : 131 mm), et ajustés à l'équation d'advection-dispersion simple par la méthode des moindres carrés ( $r^2$  : coefficient de régression ;  $v$  : vitesse porale ajustée ;  $D$  : coefficient de dispersion ajusté) en supposant un régime permanent et une teneur en eau uniforme. Les profils sont espacés d'environ 40 cm, et les numéros correspondent à leur localisation : du sud (profil 1) au nord (profil 8).
- Figure 36 p.119 Courbes de percée adimensionnalisées du bromure (traceur inerte) en conditions non-saturées (vitesse porale moyenne :  $5,57 \cdot 10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$ ) dans (i) un lysimètre non-remanié dépourvu de cailloux, et dans (ii) un lysimètre de même taille non-remanié contenant quelques cailloux de plus de 5 cm, et dans (iii) le même lysimètre dont le contenu a été remanié et débarrassé des cailloux. Durant les trois traçages, la porosité (0,43), la teneur en eau volumique moyenne (0,28) et le profil de teneur en eau étaient identiques. Les indications en italique sont les coefficients de régression ( $r^2$ ) et les coefficients de dispersion ( $D$ ) issus des ajustements à l'équation d'advection-dispersion simple par la méthode des moindres carrés (la vitesse porale étant préalablement fixée), en supposant une teneur en eau uniforme.
- Figure 37 p.125 Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur l'arène granitique (tamisée à sec à 2 mm) après 72 h de temps de contact (rapport sol/solution :  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ ).
- Figure 38 p.126 Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur l'arène granitique (tamisée à sec à 2 mm) après 72 h de temps de contact avec un rapport sol/solution de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ , pour les concentrations inférieures à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $r^2$  : coefficient de régression).

## **Figures (5/6)**

- Figure 39 p.127 Courbe de percée adimensionnalisée du tritium (traceur inerte) en arène granitique tamisée à sec à 2 mm et saturée (porosité : 0,36 ; vitesse porale :  $6,61.10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$ ), ajustée à l'équation d'advection-dispersion simple par la méthode des moindres carrés ( $r^2$  : coefficient de régression ;  $D$  : coefficient de dispersion), la vitesse porale étant préalablement fixée.
- Figure 40 p.129 Courbes de percée du cobalt et du strontium en arène granitique tamisée à sec à 2 mm et saturée (porosité : 0,36 ; vitesse porale :  $6,61.10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$ ), ajustées à l'équation d'advection-dispersion simple (coefficient de dispersion :  $1,8.10^{-2} \text{ m}^2.\text{h}^{-1}$ ) couplée avec un modèle d'adsorption/désorption instantanée de Langmuir ou de Freundlich.
- Figure 41 p.131 Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur l'arène granitique obtenues par des mesures en tube à essai, comparées aux modèles de Langmuir et de Freundlich issus de l'ajustement aux courbes de percée du cobalt et du strontium en colonne d'arène granitique tamisée à sec à 2 mm (concentration d'injection :  $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- Figure 42 p.133 Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur la couche organique (tamisée à sec à 2 mm) après 72 h de temps de contact (rapport sol/solution :  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ ).
- Figure 43 p.134 Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur la couche organique (tamisée à sec à 2 mm) après 72 h de temps de contact avec un rapport sol/solution de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ , pour les concentrations inférieures à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $r^2$  : coefficient de régression).
- Figure 44 p.137 Profil vertical de cobalt total dans l'arène granitique non-remaniée au bout de 120 jours de traçage en lysimètre après une injection instantanée à  $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le sol a été préalablement équilibré avec l'eau du réseau public à  $\text{pH} = 6,5$  et le flux a été maintenu à  $1,56.10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$  durant le traçage.
- Figure 45 p.139 Courbes de percée adimensionnalisées du traceur inerte et du cobalt en réacteur agité à flux ouvert contenant de l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm, avec étape d'adsorption et de désorption à partir d'une concentration en cobalt de  $3,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le rapport sol/solution dans le réacteur est de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$  et les expériences ont été réalisées au pH du sol (environ 4,5).
- Figure 46 p.140 Courbes de percée adimensionnalisées du traceur inerte et du cobalt en réacteur agité à flux ouvert contenant de l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm, avec étape d'adsorption et de désorption à partir d'une concentration en cobalt de  $3,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , pour deux temps de séjour moyens différents du traceur inerte. Le rapport sol/solution dans le réacteur est de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$  et les expériences ont été réalisées au pH du sol (environ 4,5).

## **Figures (6/6)**

- Figure 47    p.144    Evolution de la concentration de cobalt en tube à essai au cours de l'adsorption sur l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm pour deux concentrations initiales différentes. Le rapport sol/solution est de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$  et les expériences ont été réalisées au pH du sol (environ 4,5).
- Figure 48    p.146    Courbes de percée adimensionnalisées du traceur inerte et du cobalt en réacteur agité à flux ouvert contenant de l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm, avec étape d'adsorption et de désorption à partir de concentrations initiales de  $1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , pour deux temps de séjour moyens du traceur inerte ( $t_s$ ). Le rapport sol/solution dans le réacteur est de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$  et les expériences ont été réalisées au pH du sol (environ 4,5). Les modèles « instantané » et « cinétique » ont été ajustés aux données par la méthode des moindres carrés ( $r^2$  : coefficient de régression).
- Figure 49    p.149    Courbes de percée adimensionnalisées du traceur inerte et du cobalt en réacteur agité à flux ouvert contenant de l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm, avec étape d'adsorption et de désorption à partir de concentrations initiales de  $5,0.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , pour un temps de séjour moyen du traceur inerte de 68 mn et deux pH différents (Szenknect et al., 2005c). Le rapport sol/solution dans le réacteur est de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$ . Les modèles « instantané » et « cinétique » ont été ajustés aux données par la méthode des moindres carrés ( $r^2$  : coefficient de régression).
- Figure 50    p.152    Profils de concentration en strontium total (soluble et adsorbé) en arène granitique, issus d'un traçage sur le terrain par épandage instantané. Les prélèvements ont été réalisés à trois périodes différentes. Pour chaque période, les profils sont espacés d'environ 40 cm, et les numéros correspondent à leur localisation : du sud (profil 1) au nord (profil 8).

# *Liste des abréviations et symboles*

(exceptés les abréviations d'unités et les symboles atomiques)

## **Abréviations**

AFNOR	Association Française de Normalisation
BEST	Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters
DTPA	diéthylène triamine penta-acétate
EDTA	éthylène diamine tétra-acétate
et al.	et autres
ex.	exemple(s)
ICP-MS	ignition coupled plasma - mass spectroscopy
ISO	International Standard Organization
NF	Norme Française
p.	page(s)
pH	potentiel hydrogène
PVC	polyvinyle chloride
TDR	time domain reflectometry

## **Symboles (1/4)**

(Les symboles sont explicités dans le texte immédiatement après leur première utilisation ainsi qu'à chaque nouveau paragraphe dans lequel ils apparaissent).

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité(s)</i>
$BM$	bilan de masse	/
$C$	concentration en solution	$\text{mol.L}^{-1}$ ou $\text{mol.m}^{-3}$
$C_{max}$	concentration maximale en fin d'étape d'adsorption	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_{rev}$	concentration d'équilibre d'une adsorption instantanément réversible	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_z$	concentration en solution à la profondeur $z$	$\text{mol.m}^{-3}$
$C_0$	concentration injectée ou concentration initiale	$\text{mol.L}^{-1}$
$d$	distance entre deux points	m ou cm
$D$	coefficient de dispersion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
exp	fonction exponentielle	/
$E_2^C$	moment spatial centré réduit d'ordre 2 de la concentration	$\text{m}^2$
$F$	débit	$\text{L.s}^{-1}$
$g$	champ de pesanteur	$\text{m.s}^{-2}$
$h$	pression de l'eau dans le sol exprimée en colonne d'eau équivalente	m (de hauteur d'eau)
$H$	hauteur d'eau épanchée au moment d'une injection	m
$K$	conductivité hydraulique du sol	$\text{m.s}^{-1}$ ou $\text{m.h}^{-1}$
$Kd$	coefficient de partage sol/solution	$\text{L.kg}^{-1}$
$Kd_{rev}$	coefficient de partage d'une adsorption instantanément réversible	$\text{L.kg}^{-1}$

## **Symboles (2/4)**

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité(s)</i>
$K_F$	constante d'affinité de Freundlich	/
$K_L$	constante d'affinité de Langmuir	L.mol <sup>-1</sup>
$L$	distance parcourue par le centre de gravité d'un panache de soluté	m
ln	fonction logarithme népérien	/
$m$	masse de sol	kg
$n$	constante de capacité de Freundlich	/
$p$	profondeur d'un profil	m
$P$	portée	cm
$p_G$	profondeur du centre de gravité d'un profil de concentration	m
$P_a$	pression atmosphérique	Pa
$P_w$	pression de l'eau dans le sol	Pa
$q$	flux d'eau traversant le sol	m.h <sup>-1</sup>
$Q$	concentration de soluté adsorbé sur phase solide	mol.kg <sup>-1</sup>
$Q_0$	concentration de soluté initialement adsorbé sur phase solide	mol.kg <sup>-1</sup>
$Q_{max}$	concentration maximale de soluté adsorbable sur phase solide	mol.kg <sup>-1</sup>
$r^2$	coefficient de régression	/
$R$	facteur de retard d'un soluté réactif par rapport à un traceur inerte	/
$t$	temps	s ou mn ou h
$t_s$	temps de séjour moyen d'un traceur inerte	s ou mn

## **Symboles (3/4)**

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité(s)</i>
$t_{ads}$	temps de demi-réaction d'adsorption lente	s ou mn
$t_0$	instant du début d'injection d'un traceur	s
$t_1$	instant d'arrêt d'injection d'un traceur	s
$T_0^C$	moment temporel absolu d'ordre 0 de la concentration	mol.L <sup>-1</sup> .s
$T_1^C$	moment temporel centré réduit d'ordre 1 de la concentration	s
$v$	vitesse porale moyenne	m.s <sup>-1</sup> ou m.h <sup>-1</sup>
$V$	volume de solution	L
$V_i$	volume de solution de traçage injectée	L
$V_0$	volume de solution dans les pores ou dans un réacteur	L
var	fonction variance	/
$z$	coordonnée spatiale ou profondeur	m

## **Symboles (4/4)**

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité(s)</i>
$\gamma$	semi-variance variographique de la porosité	/
$\Gamma_z$	concentration totale (en solution et en phase solide) à la profondeur $z$	$\text{mol.m}^{-3}$
$\delta$	coefficient de diffusion en solution	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\eta$	teneur en eau massique	/
$\theta$	teneur en eau volumique	/
$\theta_r$	teneur en eau volumique résiduelle pour une succion infinie	/
$\theta_s$	teneur en eau volumique à saturation	/
$\theta_z$	teneur en eau volumique à la profondeur $z$	/
$\lambda$	coefficient de dispersion normé	m
$\Psi$	succion de l'eau	m (de hauteur d'eau)
$\rho$	masse volumique apparente sèche	$\text{kg.m}^{-3}$ ou $\text{kg.dm}^{-3}$
$\rho_s$	masse volumique d'un solide	$\text{kg.dm}^{-3}$
$\rho_w$	masse volumique de l'eau	$\text{kg.m}^{-3}$ ou $\text{kg.dm}^{-3}$
$\omega$	porosité	/
$\omega_z$	porosité au point de coordonnée $z$	/
$\omega_{z+d}$	porosité au point de coordonnée $z+d$	/





# *Introduction*

Le sol a longtemps été perçu comme un milieu dont la prise en compte n'était pas prioritaire lors d'une pollution environnementale : soit on considérait que le sol était un filtre parfait pour de nombreuses pollutions dont la migration vers l'atmosphère, les plantes ou l'aquifère était suffisamment lente pour être négligée ; soit au contraire les mécanismes de transfert dans la zone non-saturée des sols étaient si mal connus que la modélisation supprimait le passage dans la zone non-saturée, pénalisant ainsi les prédictions par un scénario de contamination immédiate de l'aquifère. Depuis une vingtaine d'années, la prise de conscience de la nécessité de protéger la ressource en eau a engendré un durcissement de la réglementation sur la pollution et la réhabilitation des sols, qui se poursuit actuellement avec la mise en place d'une directive européenne sur la préservation des sols. Par ailleurs, l'augmentation de la pression foncière péri-urbaine permet désormais de financer la réhabilitation des nombreux sites industriels, auparavant restés en friche durant plusieurs décennies, et dont les sols sont pollués. Ces modifications sociétales ont généré une exigence de connaissance approfondie des mécanismes de transfert des contaminants dans la zone non-saturée, ouvrant la voie à d'intenses recherches dans ce domaine.

C'est dans ce contexte qu'Electricité De France s'est engagé dans le développement de codes de transfert de contaminants (radioactifs ou non-radioactifs) depuis les sites de production d'électricité vers tous les compartiments de l'environnement : atmosphère, cours d'eau, sols, aquifères, biosphère. Concernant la zone non-saturée des sols, l'un des efforts de recherche porte sur la justification théorique et expérimentale des lois et paramètres retenus ainsi que sur l'alimentation des bases de données. Les codes de calcul et les méthodologies ainsi élaborés serviront à optimiser la gestion des incidents sur les sites de production en fonctionnement, mais aussi pour les travaux de réhabilitation des sites en démantèlement.

Parallèlement, le Laboratoire de Technologies des Traceurs du Commissariat à l'Energie Atomique souhaite renforcer ses compétences dans le domaine des milieux non-saturés par la valorisation et le développement de nouveaux outils expérimentaux. La collaboration d'Electricité De France et du Laboratoire de Technologies des Traceurs du Commissariat à l'Energie Atomique s'est concrétisée autour de l'étude du transfert du cobalt et du strontium (contaminants potentiels dans leurs formes radioactives) et des traceurs inertes dans la zone non-saturée du sol de la centrale nucléaire de Brennilis (Finistère), qui est un site pilote de démantèlement. Le Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement a participé à l'encadrement de ce travail et a apporté ses compétences théoriques et expérimentales dans le domaine des transferts de solutés en milieu poreux.

L'objectif consiste à proposer des méthodes complémentaires aux mesures de terrain tout en conservant une représentativité satisfaisante. En effet, les expériences de terrain présentent de nombreuses contraintes et difficultés techniques. Par exemple, les régimes hydriques et thermiques ne sont pas stationnaires et les conditions aux limites ne sont pas maîtrisées car le terrain est soumis aux conditions atmosphériques, ce qui complique l'interprétation des résultats. Par ailleurs, les temps de transferts des contaminants retenus par la phase solide du sol peuvent être trop élevés, et donc incompatibles avec les contraintes d'une étude à court terme. Par conséquent, une partie de l'étude du transfert de contaminants réactifs doit être menée en laboratoire, restreignant ainsi les échelles temporelles et spatiales d'investigation. Outre les problèmes purement métrologiques, les épandages de contaminants sont souvent interdits par la réglementation, ce qui oblige, là encore, à des expérimentations en laboratoire ou bien à utiliser des marqueurs substitutifs. L'expérimentation de terrain est donc difficile à mettre en œuvre, bien qu'elle soit la seule à se situer à l'échelle temporelle et spatiale du phénomène. Il est alors nécessaire de choisir une ou plusieurs échelles

d'investigation réduites, en laboratoire, pour lesquelles les résultats demeurent pertinents en eux-même mais dont l'extrapolation doit être justifiée.

Le chapitre 1 expose l'état des connaissances sur les différents mécanismes hydrodynamiques et chimiques impliqués dans le transfert des contaminants en zone non-saturée ; d'une manière générale, puis du point de vue du changement d'échelle spatiale (volume de sol) ou temporelle (temps caractéristiques des mécanismes). Le chapitre 2 décrit les matériels (site et parcelle d'étude, contexte climatique, profil pédologique, caractérisation physique et chimique du sol) et les méthodes de mesure (échelles d'observation) utilisés dans cette étude. Le chapitre 3 présente les résultats sur le comportement de l'eau et des traceurs inertes dans la zone non-saturée. Le chapitre 4 présente les résultats sur les interactions chimiques sol-contaminants. Dans les deux derniers chapitres, les modélisations et leur comparaison avec les résultats issus des différentes échelles d'observation sont exposées et discutées.



# **1. Problématique**

## **1.1. OBJECTIFS ET DÉMARCHE DE L'ÉTUDE**

---

### **1.1.1. Le changement d'échelle d'observation : une démarche graduelle de caractérisation**

---

Pour éviter les contraintes et difficultés techniques liées à l'expérimentation de terrain et compléter les résultats partiels obtenus, il existe plusieurs dispositifs expérimentaux de laboratoire. Dans cette étude, les dispositifs retenus sont le tube à essai, le réacteur agité à flux ouvert, la colonne de sol remanié, et le lysimètre de sol non-remanié (paragraphe 2.2., p.85). A chaque dispositif expérimental correspond une échelle spatiale (allant du centimètre au décimètre) et une échelle temporelle (liée au temps de séjour du contaminant). On peut donc considérer chacun de ces dispositifs comme une « échelle d'observation ». Chaque échelle d'observation possède des avantages et des inconvénients spécifiques (paragraphe 2.2., p.85) ainsi qu'un usage adapté à des objectifs distincts (figure 1). Le tube à essai est le dispositif le plus simple d'utilisation, mais également le plus simplificateur et donc le moins représentatif des conditions de terrain. A l'opposé, le traçage de terrain est le dispositif le plus représentatif, mais aussi l'un des plus compliqués à mettre en œuvre (figure 1).

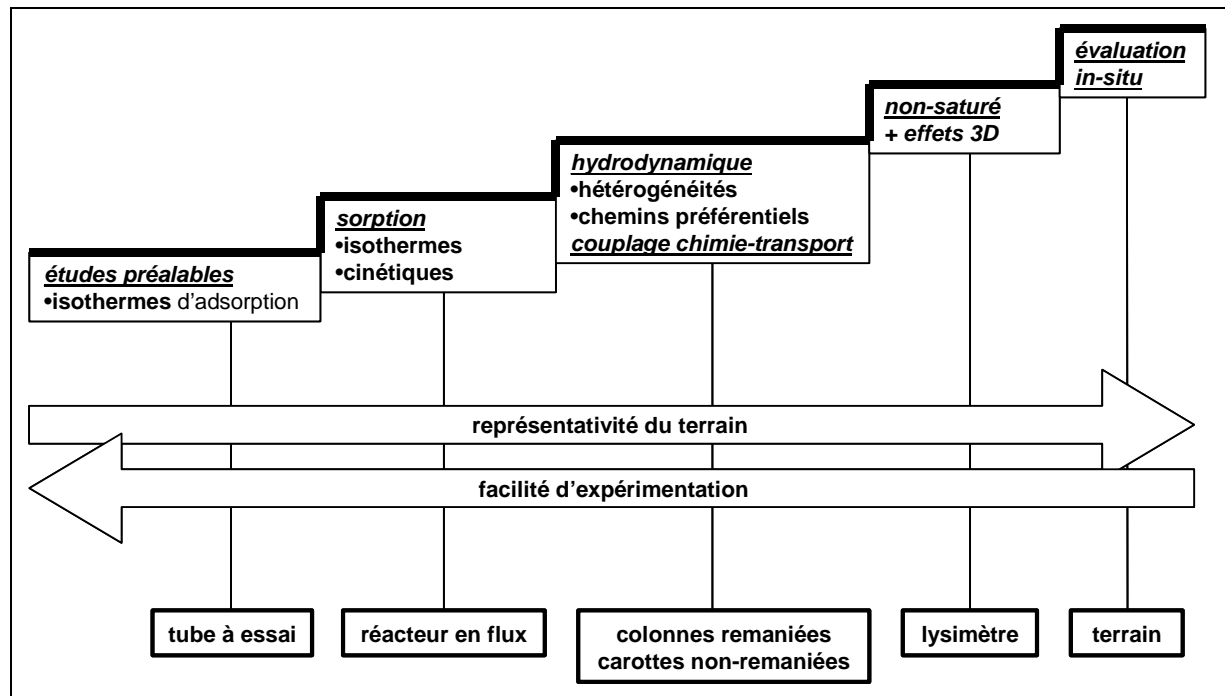


Figure 1. Les différentes échelles d'observation et les dispositifs expérimentaux correspondants, du plus simple au plus représentatif, en relation avec les phénomènes qu'ils permettent d'étudier.

La démarche employée, appelée ici « changement d'échelle d'observation », consiste à passer graduellement du dispositif le plus simple au plus complexe avec, pour chaque nouvelle échelle d'observation, une conceptualisation et une modélisation des résultats obtenus. Il s'agit de dégager une vision d'ensemble pour tenter de :

- hiérarchiser et caractériser les mécanismes qui influencent le transfert des contaminants,
- vérifier l'adéquation d'un même paramètre issu de modélisations à différentes échelles d'observation,
- proposer une méthodologie globale simplifiée, réduisant la complexité et le coût des expérimentations tout en conservant une représentativité satisfaisante.



## **1.2. LA MIGRATION DES CONTAMINANTS DANS LES SOLS : UN PHÉNOMÈNE MULTIFACTORIEL**

---

Les phénomènes de migration et de mobilité des contaminants dans les sols sont un domaine de recherche dont la complexité réside essentiellement dans la multiplicité des mécanismes physiques, chimiques et biologiques.

Les contaminants solubles sont transportés par l'eau. Il s'agit donc en premier lieu de comprendre le comportement de l'eau dans le sol. Or la géométrie du réseau poral des sols est si complexe que l'hydrostatique et l'hydrodynamique ne peuvent pas être décrites de façon totalement déterministe et sont approchées par des modèles macroscopiques (Jury & Flühler, 1992). Par ailleurs, la plupart des contaminants inorganiques interagissent positivement (attractions) ou négativement (répulsions) avec la phase solide des sols. Ces interactions multiples dépendent de facteurs physiques (tels que la température) et chimiques (tels que la composition de la solution et la nature diverse des solides minéraux et organiques : Hayes et al., 1989 ; Sollins et al., 1996). Les interactions sol-contaminants sont gouvernées par tant de facteurs qu'une description exhaustive est impossible, remplacée inévitablement par une approche phénoménologique globale. De surcroît, le sol est un milieu vivant dans lequel les animaux et les végétaux apportent encore de la complexité, tant au niveau chimique que physique.

Enfin, tous ces facteurs contrôlant la migration des contaminants dans les sols sont liés entre eux et varient dans l'espace (ex : Mulla & McBratney, 2000) et au cours du temps (ex. : Linehan et al., 1989 ; Jardine et al., 1990 ; Tessier, 1994) : les régimes stationnaires ne sont qu'une exception ou une approximation facilitant la compréhension et la modélisation des mécanismes.

## 1.2.1. Les facteurs physiques contrôlant les mouvements de l'eau dans le sol

---

### 1.2.1.1. Les relations entre succion et teneur en eau

---

Etant donné que de nombreux contaminants inorganiques sont à la fois solubles et non-volatils, c'est l'eau qui les transporte dans les sols. C'est pourquoi la distribution spatiale et l'écoulement de l'eau doivent être caractérisés au préalable pour connaître le transfert des contaminants. La zone non-saturée du sol est la couche superficielle dans laquelle l'espace poral n'est pas complètement rempli d'eau. Lorsque l'espace poral est ouvert et continu (ce qui est souvent le cas), l'eau est retenue dans les pores par des forces de tension superficielle (ex. : Hillel, 1974, p.64 ; Or & Wraith, 2000). La zone non-saturée équivaut alors à la couche de sol dans laquelle la pression de l'eau est inférieure à la pression atmosphérique. Cette « pression négative », est généralement convertie en « succion » positive selon l'équation 1.

$$\text{équation 1 : } \psi = -h = \frac{P_a - P_w}{g \rho_w}$$

$\psi$  : succion de l'eau (m de hauteur d'eau),  $h$  : pression de l'eau dans le sol exprimée en colonne d'eau équivalente (m de hauteur d'eau),  $P_a$  : pression atmosphérique (Pa),  $P_w$  : pression de l'eau dans le sol (Pa),  $g$  : champ de pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $\rho_w$  : masse volumique de l'eau ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

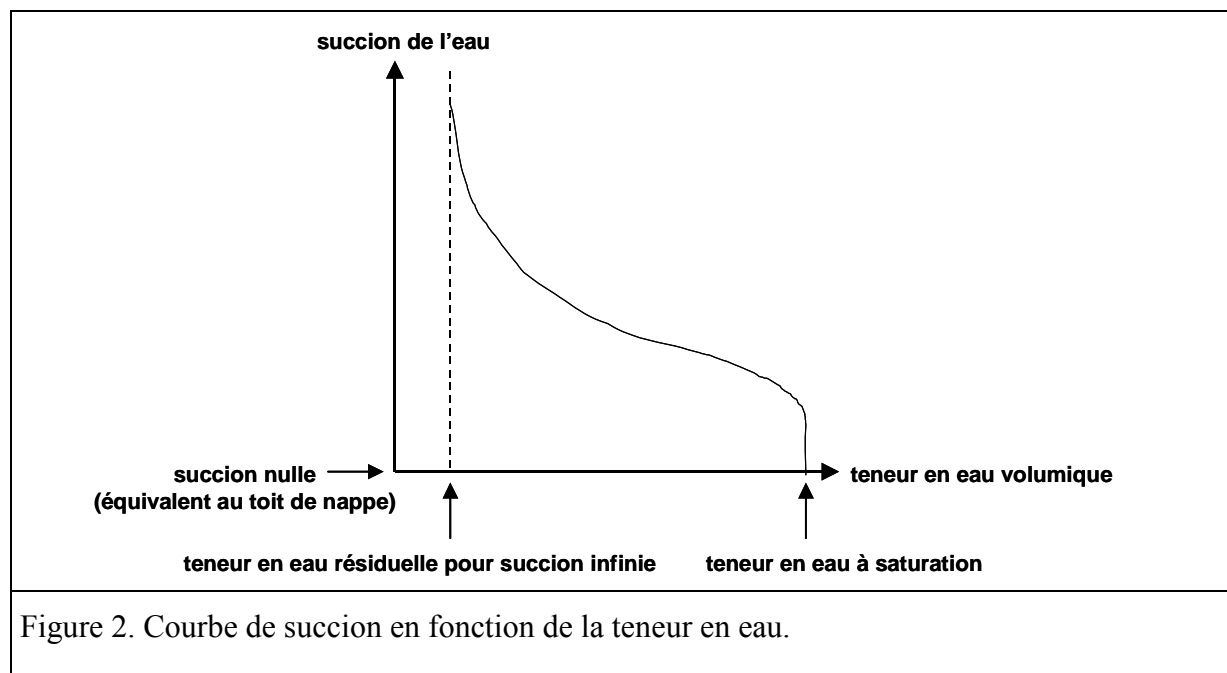
Cette succion de l'eau est une variable fondamentale pour le transfert de l'eau en zone non-saturée car le flux d'eau traversant le sol est lié à la succion par l'équation 2 (loi de Darcy pour un écoulement unidimensionnel).

$$\text{équation 2 : } q = -K \left( \frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) = K \left( 1 + \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)$$

$q$  : flux d'eau traversant le sol ( $\text{m.h}^{-1}$ ),  $K$  : conductivité hydraulique du sol ( $\text{m.h}^{-1}$ ),  $h$  : pression de l'eau dans le sol exprimée en colonne d'eau équivalente (m de hauteur d'eau),  $\psi$  : succion de l'eau (m de hauteur d'eau),  $z$  : profondeur (m).

Or la conductivité hydraulique du sol et la succion de l'eau dépendent de la teneur en eau, si bien que le flux d'eau en dépend également. C'est pourquoi les deux relations succion-teneur en eau et conductivité hydraulique-teneur en eau sont fondamentales car elles déterminent, en conditions non-saturées, la vitesse de transfert de l'eau et donc des solutés qu'elle transporte.

La relation entre succion et teneur en eau est liée (i) à la géométrie de l'espace poral (distribution de taille des pores, forme, connectivité, constrictivité...) et (ii) à l'hydrophilie de la surface solide (ex. : Hillel, 1974, p.70 ; Or & Wraith, 2000). De nombreux modèles décrivant cette relation font appel à deux types de paramètres : (i) les paramètres de forme qui déterminent l'inflexion de la courbe et (ii) les paramètres d'échelle (comme la teneur en eau à saturation et la teneur en eau résiduelle) qui bornent la courbe (figure 2).



Les paramètres de forme sont majoritairement liés à la distribution granulométrique des fractions fines du sol, tandis que les paramètres d'échelle sont majoritairement liés à la géométrie de l'espace poral et sont généralement obtenus par des mesures hydrauliques directes (Haverkamp et al., 1998).

### **1.2.1.2. Les mécanismes hydrodynamiques du transfert des contaminants dans les sols**

---

#### **1.2.1.2.1. L'utilisation de traceurs inertes pour isoler les mécanismes hydrodynamiques**

---

Tous les contaminants se trouvant en phase aqueuse dans les sols interagissent avec la phase solide. L'eau elle-même, transporteur des contaminants solubles, est souvent considérée comme inerte alors que c'est une molécule fortement polaire présentant des affinités avec les surfaces des minéraux (ex. : Sposito, 1984, p.57 ; Prost et al., 1998 ; Parfitt et al., 2001). Par la suite, le terme de « traceur inerte » est employé pour désigner une substance qui se comporte comme l'eau, ou de façon similaire. L'eau contenant du tritium ( $^3\text{H}$ ), ou eau tritiée, est l'un des meilleurs traceurs inertes car c'est la molécule dont les propriétés chimiques sont les plus proches de celles de l'eau non-tritiée. Les halogénures sont aussi des traceurs inertes largement employés lorsque l'utilisation de radio-éléments est impossible. En effet, la grande majorité des sols de climat froid et tempéré possèdent une phase solide chargée négativement (paragraphe 1.2.2., p.43), si bien que de nombreux anions (comme les halogénures) ne sont pas retenus par cette phase solide et présentent un comportement proche de celui de l'eau. Etant donné que le fluorure ( $\text{F}^-$ ) et le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) sont déjà présents dans les sols, et que l'iodure ( $\text{I}^-$ ) est parfois retenu par les bactéries, c'est le bromure ( $\text{Br}^-$ ) qui a été retenu pour cette étude.

Afin de dissocier, dans le transfert de contaminants solubles, les mécanismes chimiques des mécanismes hydrodynamiques, l'approche courante consiste à comparer le transfert d'un traceur inerte avec celui du contaminant d'intérêt dans les mêmes conditions. Il est donc essentiel de connaître au préalable les mécanismes de transfert des traceurs inertes.

### 1.2.1.2.2. Le transfert des traceurs inertes dans les sols

Quand le relief est peu marqué, la zone non-saturée occupe généralement quelques mètres de profondeur avant d'atteindre la nappe dans laquelle la phase aqueuse remplit tout l'espace poral. Le mouvement de l'eau s'effectue par gravité, par évaporation et par capillarité. Il est globalement vertical. Considérant un traceur inerte, son transfert est gouverné microscopiquement (à l'échelle du pore) par deux mécanismes (ex. : Jury & Flühler, 1992 ; Szenknect, 2003) : (i) la convection liée à la gravité et à la capillarité, qui génère un flux dirigé, et (ii) la diffusion liée au mouvement brownien qui génère une migration aléatoire et uniforme des molécules de soluté dans toutes les directions (figure 3).

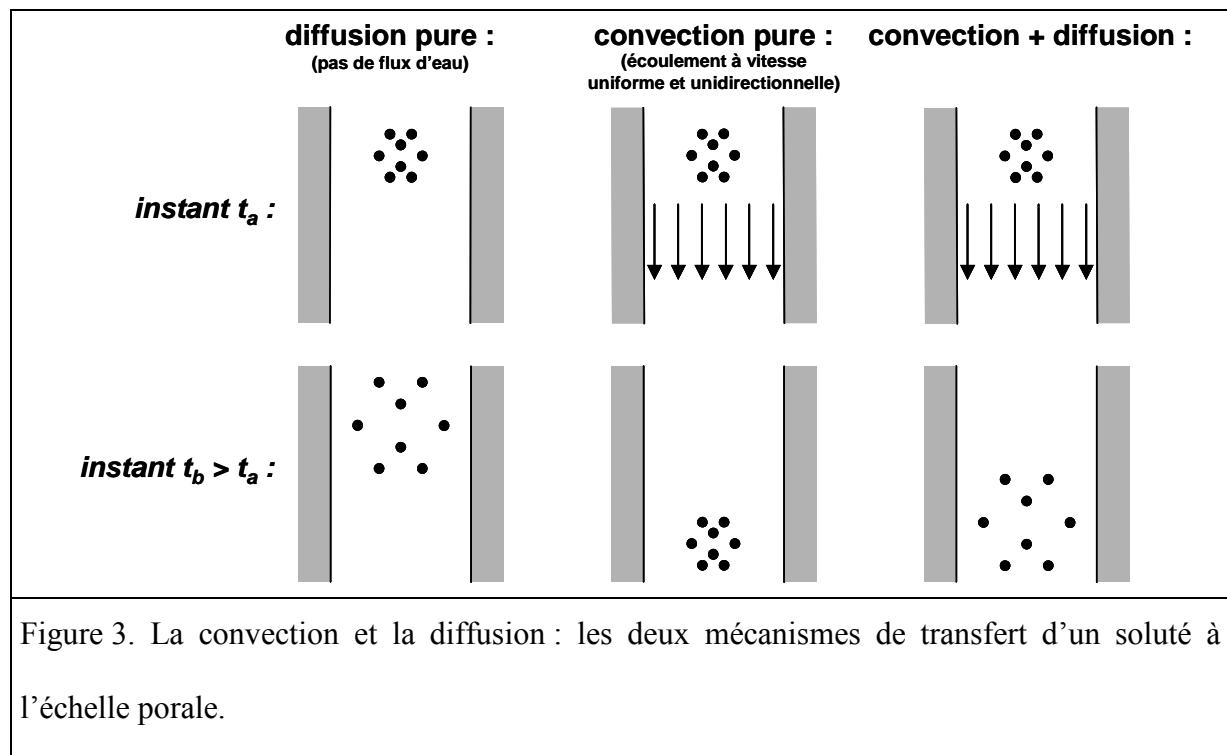


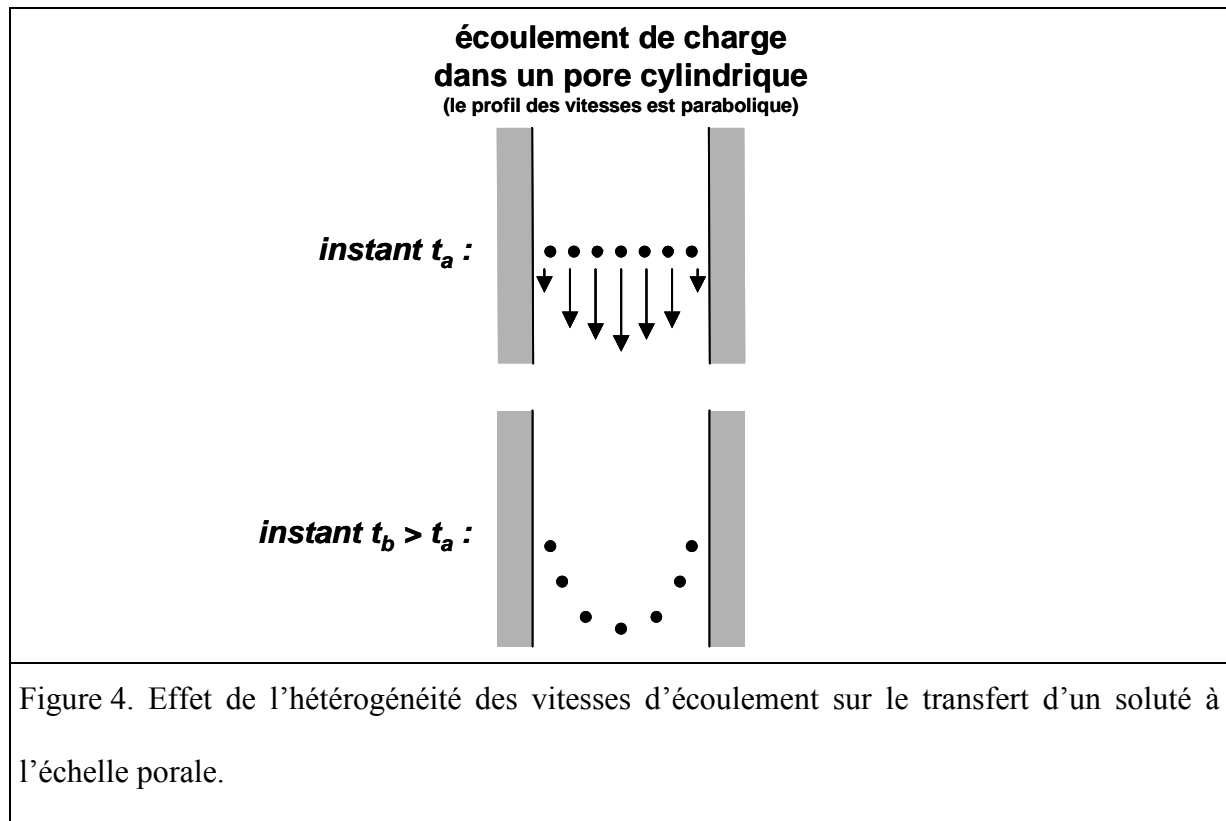
Figure 3. La convection et la diffusion : les deux mécanismes de transfert d'un soluté à l'échelle porale.

A l'échelle porale, et dans le cas idéal fictif d'un écoulement à vitesse constante et unidirectionnelle, le groupe de molécules est à la fois (i) déplacé dans une direction par convection et (ii) « éparpillé » dans toutes les directions par diffusion. La variation temporelle de concentration du soluté obéit ainsi, dans un espace unidimensionnel et pour une vitesse moyenne de convection invariante, à l'équation 3, qui est le couplage de la loi de convection et de la seconde loi de diffusion de Fick.

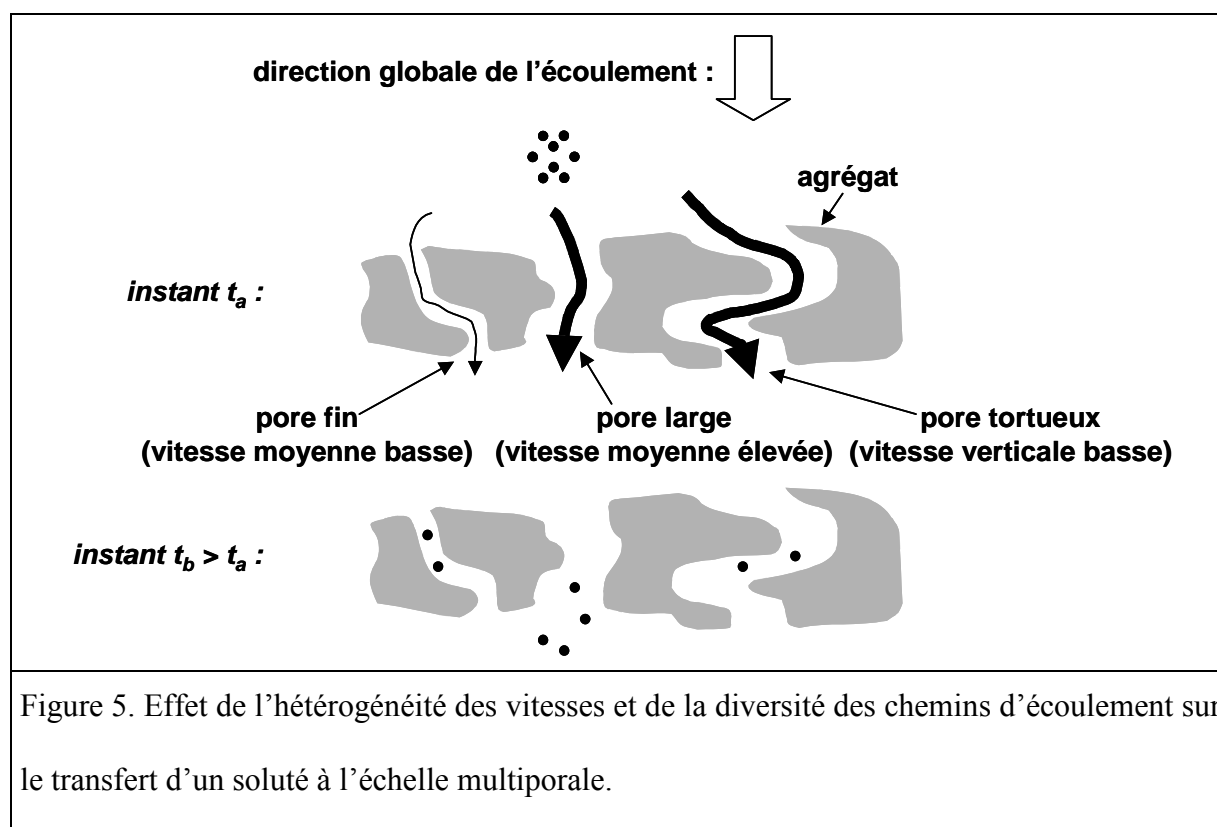
$$\text{équation 3 : } \frac{\partial C}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

$C$  : concentration du soluté ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $t$  : temps (s),  $\delta$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $z$  : coordonnée spatiale (m),  $v$  : vitesse moyenne de convection ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Mais dans la réalité, les vitesses ne sont pas localement uniformes. Par exemple, un pore cylindrique, soumis à un écoulement dû à une différence de pression, présente un profil de vitesses parabolique lorsque ce profil a le temps de s'établir (ex. : Jury & Flühler, 1992 ; Leij & Van Genuchten, 2000 ; Szenknect, 2003). Par conséquent, les molécules subissent un éparpillement dû à la distribution radiale des vitesses dans le pore, qui s'ajoute à la diffusion brownienne (figure 4).



A l'échelle multiporale, la diversité de taille des pores entraîne une hétérogénéité spatiale des vitesses plus grande encore, et la diversité de forme des pores entraîne une diversité des chemins d'écoulement (ex. : Jury & Flühler, 1992 ; Leij & Van Genuchten, 2000), comme indiqué sur la figure 5.

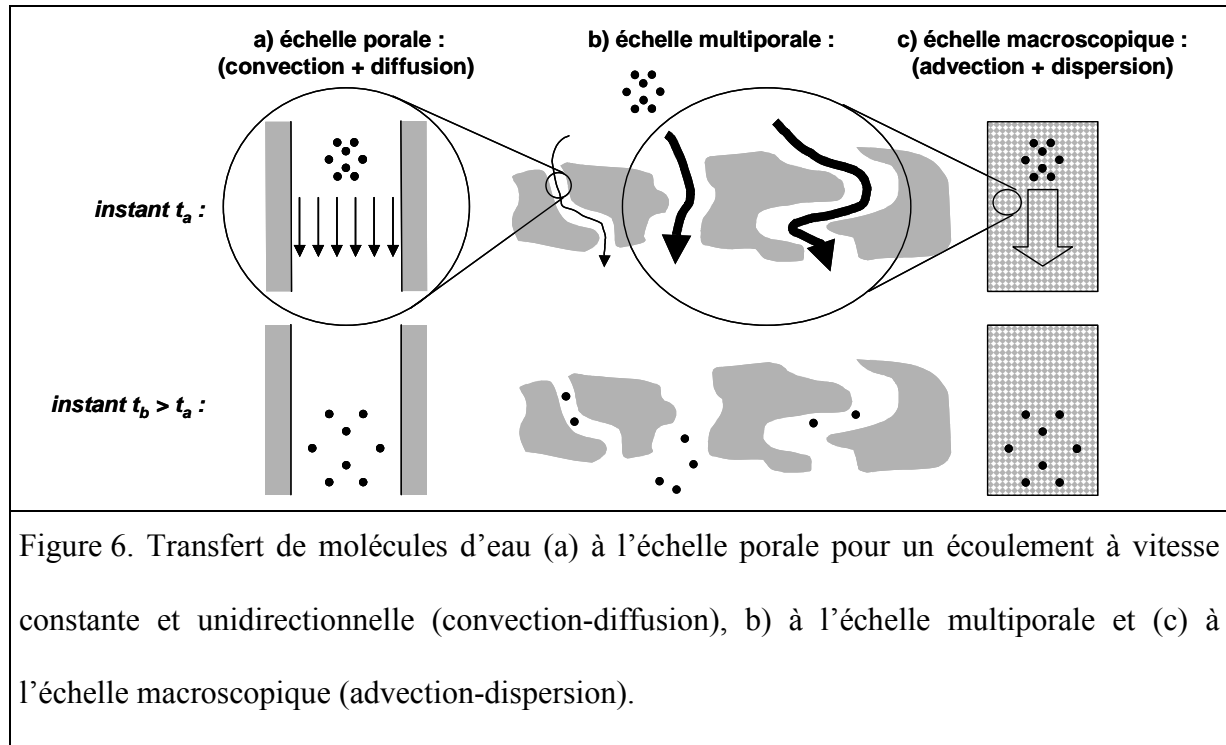


Ainsi, les molécules subissent un éparpillement à l'échelle multiporale qui s'ajoute encore à l'éparpillement constaté à l'échelle porale. On parle de « dispersion hydromécanique » pour désigner l'ensemble des mécanismes d'éparpillement dont le moteur est une convection mais qui n'ont pas de direction préférentielle globale, par opposition à la diffusion qui subsiste même en l'absence de toute convection. La réunion de la diffusion et de la dispersion hydromécanique est nommée « dispersion hydrodynamique » ou simplement « dispersion », par opposition à la convection macroscopique, parfois appelée « advection », qui dépend d'une différence de pression globale.

Pour décrire de façon déterministe le transfert d'un soluté à l'échelle macroscopique, on doit intégrer la connaissance de ce transfert à l'échelle porale, ce qui suppose d'avoir parfaitement caractérisé la géométrie de l'espace poral. Les techniques de tomographie de plus en plus précises ont parfois permis de reconstruire la géométrie des pores les plus larges, et de modéliser plus finement l'écoulement de l'eau et le transfert des solutés (ex. : Perret et



al., 2000 ; Vogel & Roth, 2003). Cependant, cet objectif ne peut pas être atteint dans la plupart des cas, tant l'espace poral est complexe à toutes les échelles spatiales (Jury & Flühler, 1992). Dans l'impossibilité d'une approche exclusivement déterministe fondée sur le détail de l'écoulement dans les pores, le transfert des solutés est abordé par deux principaux types d'approches conceptuelles. La première consiste à élaborer des hypothèses simplificatrices sur l'espace poral (éventuellement basées sur des résultats expérimentaux), afin de le modéliser par un réseau ramifié parfaitement déterminé dans lequel on répète la simulation d'une trajectoire aléatoire d'une molécule jusqu'à obtenir un transfert représentatif de l'ensemble des molécules : c'est l'approche des trajectoires aléatoires continues (ex. : Kinzelbach, 1988 ; Berkowitz et al., 2001 ; Zimmerman et al., 2001). Les modèles à tubes de courant (ex. : Dagan & Bresler, 1979 ; Bresler & Dagan, 1979 ; Toride & Leij, 1996a,b) se basent sur des hypothèses simplificatrices concernant la forme des tubes (donc des pores). Ils peuvent être considérés comme des cas particuliers de l'approche des trajectoires aléatoires continues. La deuxième approche, plus fréquente, consiste à vérifier que l'échelle macroscopique est atteinte, c'est-à-dire que le volume des plus grosses hétérogénéités de l'espace poral est négligeable par rapport au volume de sol étudié. Ceci introduit la notion de « volume élémentaire représentatif » (ex. : Gaudet et al., 1977 ; Bachmat & Bear, 1987 ; Lake & Srinivasan, 2004). Le sol est alors considéré comme un milieu dispersif homogène équivalent : c'est la démarche d'« homogénéisation », ou « macroscopisation ». La similitude des transferts entre l'échelle porale et l'échelle macroscopique est illustrée par la figure 6.



Cette similitude entre la convection-diffusion à l'échelle porale et l'advection-dispersion à l'échelle macroscopique se retrouve dans la description mathématique. Ainsi, l'équation 3 (paragraphe 1.2.1.2.2., p.37) décrivant la convection et la diffusion à l'intérieur d'un pore est transposée, avec la même forme mathématique, à l'équation 4 décrivant l'advection et la dispersion à l'échelle macroscopique (pour une teneur en eau et une vitesse porale moyenne ne dépendant pas du temps et de la position spatiale).

$$\text{équation 4 : } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

$C$  : concentration du soluté ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $t$  : temps (s),  $D$  : coefficient de dispersion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $z$  : coordonnée spatiale (m),  $v$  : vitesse porale moyenne ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

L'équation 4, appelée simplement équation d'advection-dispersion, est la plus utilisée pour décrire le transfert des solutés dans les sols. En supposant la séparation entre l'échelle porale et l'échelle macroscopique, on peut aussi retrouver l'équation globale décrivant le transfert

par advection-dispersion à l'échelle macroscopique à partir de l'équation de Navier-Stokes et de la diffusion à l'échelle porale (Auriault & Adler, 1995), ce qui fournit les domaines de validité de l'équation et l'expression sous forme intégrale des différents coefficients de dispersion correspondants (Auriault & Adler, 1995).

En conclusion, le mouvement des solutés dans les sols est gouverné (i) par un flux d'ensemble appelé advection et (ii) par un éparpillement des molécules dont les multiples mécanismes sont regroupés sous le terme de dispersion. Ce transfert par advection-dispersion ne peut pas être décrit de façon strictement déterministe à cause de la complexité géométrique de l'espace poral. Il est alors nécessaire (i) soit d'élaborer des hypothèses simplificatrices sur la géométrie de l'espace poral pour décrire la trajectoire moyenne des molécules, (ii) soit de vérifier que le volume élémentaire représentatif (ou l'échelle macroscopique) est atteint pour pouvoir considérer le sol comme un milieu homogène dans lequel l'écoulement de l'eau et le transfert des solutés peuvent être décrits par des équations globales correspondant au milieu poreux homogène équivalent.

### **1.2.2. Les facteurs chimiques contrôlant les interactions sol-contaminants**

---

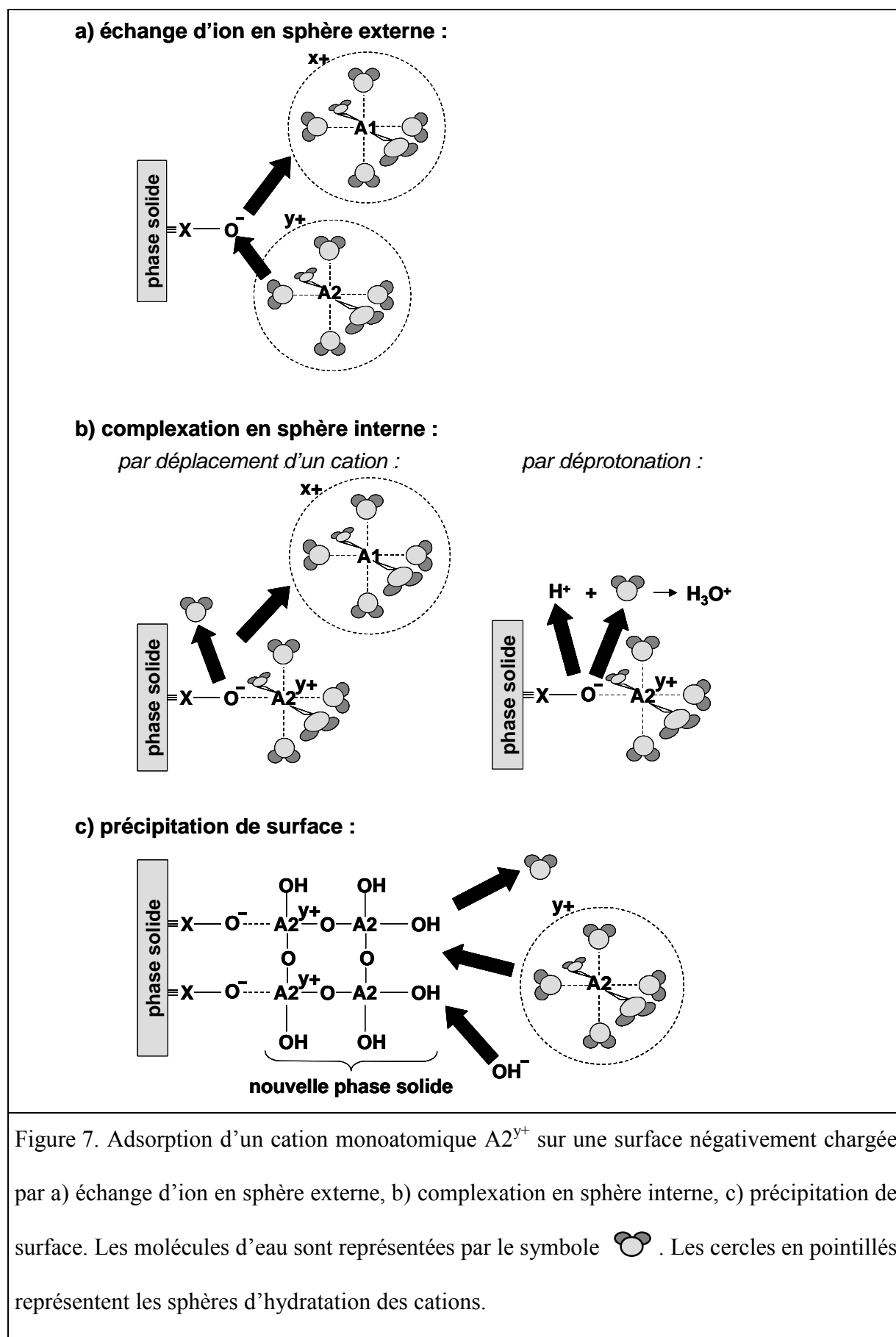
Les contaminants autres que les traceurs inertes ont un comportement qui s'éloigne de celui de l'eau, et sont plus ou moins attirés ou bien repoussés par la phase solide des sols. Ces interactions physico-chimiques sont à l'origine des différences observées entre le transfert des contaminants et celui d'un traceur inerte, dans les mêmes conditions. La rétention des contaminants solubles par le sol est un phénomène complexe régi par plusieurs mécanismes. Concernant les contaminants minéraux (radio-éléments et éléments traces métalliques), l'échange d'ion en sphère externe ainsi que la complexation en sphère interne et la

précipitation sont les principaux mécanismes de rétention (figure 7) lorsque les processus biologiques sont négligeables.

- **L'échange d'ion en sphère externe** (figure 7a). En climat tempéré ou froid, la phase solide des sols est chargée majoritairement négativement (ex. : Sposito, 1984, p.172 ; McBride, 1994, p.63). Par conséquent, les cations monoatomiques sont retenus sur la phase solide par une force électrostatique sans qu'il soit nécessaire qu'ils perdent l'une des molécules d'eau formant la sphère d'hydratation. Lors des modifications de la composition de la solution (par exemple lors d'une contamination par une substance cationique), un cation hydraté peut prendre la place d'un autre cation hydraté à la surface du solide. L'échange d'ion en sphère externe est régi par des interactions purement électrostatiques qui peuvent être intégralement décrites par la charge et le rayon des ions impliqués (ex. : Sposito, 1984, p.178 ; McBride, 1994, p.76). En milieu aqueux dilué (force ionique inférieure à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), certains cations monoatomiques ne se déshydratent jamais, et ne sont donc retenus sur le solide que par des échanges d'ions en sphère externe. Il s'agit notamment du calcium, du magnésium et du sodium (ex. : Sposito, 1984, p.69,78).
- **La complexation en sphère interne** (figure 7b). Contrairement aux éléments alcalins et alcalino-terreux légers (sodium, magnésium, calcium), les éléments lourds ainsi que tous les métaux de transition ont davantage d'affinité pour d'autres substances que l'eau, et peuvent ainsi perdre leur sphère d'hydratation. Certains sites à la surface des minéraux et des matières organiques solides des sols présentent une affinité suffisamment élevée avec ces éléments pour qu'il se forme une liaison directe entre le cation et la surface solide (ex. : Sposito, 1984, p.130 ; McBride, 1994, p.121). Contrairement à l'échange d'ion en sphère externe, le cation monoatomique perd au moins une molécule d'eau de sa sphère d'hydratation : c'est pourquoi on parle de complexation de surface en sphère interne.

Cette liaison est spécifique à chaque couple cation-site de surface et n'est pas régie uniquement par des forces électrostatiques. Il est néanmoins possible de dégager quelques règles générales : les métaux de transition, aux couches électroniques inférieures insaturées, possèdent une affinité spécifique pour tous les ligands à doublet non-liant et donc pour des charges fonctionnelles de surface tels que les groupes hydroxyles, carboxyles et phénols des matières organiques solides ou les groupes silanols et aluminols des alumino-silicates, ou encore les groupes hydroxyles des sesquioxydes métalliques (ex. : Sposito, 1984, p.129 ; McBride, 1994, p.125). En outre, d'autres cations non-métalliques présentent des affinités spécifiques liées à l'adéquation entre la taille du cation déshydraté et celle du site de surface. C'est par exemple le cas pour le potassium et le césium, qui sont retenus en sphère interne par les cavités siloxanes des phyllosilicates (ex. : Beckett, 1964 ; Jardine & Sparks, 1984 ; Diaz et al., 2002 ; Bergaoui et al., 2005).

- **La précipitation de surface** (figure 7c). L'attraction des ions vers la phase solide entraîne une augmentation locale de la concentration au-delà du produit d'activité ionique, menant alors à une précipitation d'une nouvelle phase à la surface du solide, alors même que le produit d'activité ionique global de la solution n'est pas atteint (ex. : James & Healy, 1972a ; Wersin et al., 1994 ; Scheidegger & Sparks, 1996 ; Ford et al., 2002). La baisse de la constante diélectrique de l'eau près de la surface chargée du solide augmente l'activité des ions et conduit au même mécanisme (Ford et al., 2002). Par ailleurs, des modifications de composition de la solution (par exemple lors de l'apport d'un contaminant) peuvent conduire à une recristallisation d'une nouvelle phase (parfois précédée d'une dissolution des minéraux) dans laquelle est incorporé le contaminant : c'est le mécanisme de co-précipitation (ex. : Chisholm-Brause et al., 1990a,b ; Waychunas et al., 1993 ; Schlegel et al., 2001 ; Ford et al., 1999 ; Ford et al., 2002).



La rétention et le relargage des contaminants sont donc des phénomènes complexes, qui sont par la suite dénommés respectivement « adsorption » et « désorption », c'est-à-dire que ces termes sont utilisés au sens large.

Les durées d'adsorption et de désorption sont fortement variables (ex. : Sparks, 1989, Sparks, 1998 ; Sparks, 2000). Tout d'abord, la diffusion des cations à l'intérieur des pores les plus fins conduit à une dépendance cinétique purement physique (ex. : Boyd et al., 1947 ; Mortland, 1958 ; Mortland & Ellis, 1959 ; Coughlin & Stone, 1995 ; Axe & Anderson, 1997). Cette diffusion entraîne une adsorption ou une désorption lente pouvant mener à la conclusion erronée d'une réaction chimique lente, alors que c'est la diffusion qui est le seul mécanisme limitant (Ogwada & Sparks, 1986a,b,c ; Comans, 1987 ; Verburg & Baveye, 1994 ; Smith & Comans, 1996 ; Ford et al., 2002). Afin de détecter la présence d'un mécanisme de diffusion, une relation linéaire entre la quantité adsorbée ou désorbée et la racine carrée du temps de contact permet d'appuyer l'hypothèse d'une loi de Fick (ex. : Boyd et al., 1947, Sparks, 1985). Indépendamment de la diffusion, chaque mécanisme chimique d'adsorption et de désorption possède des temps réactionnels différents. L'échange d'ion en sphère externe n'est limité par aucune barrière énergétique, et l'équilibre est atteint en quelques dizaines de minutes (ex. : Sparks, 1985 ; Sparks, 2001). En revanche, l'énergie d'hydratation d'un cation est élevée, si bien que les réactions de complexation en sphère interne ont parfois des durées plus élevées que l'échange d'ion, bien que souvent inférieures à l'heure (ex. : Sparks, 1989 ; Sparks, 1998 ; Sparks, 2000). Quant aux précipitations, leur durée est de plusieurs jours à plusieurs mois car elles nécessitent une amorce par nucléation (McBride, 1994, p.163). De surcroît, les complexations en sphère interne et les précipitations présentent une hystérèse cinétique importante : la désorption est nettement plus lente que l'adsorption, pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines d'années (ex. : Strawn & Sparks, 1999 ; Sparks, 2001) : on parle alors d'« irréversibilité apparente » (Van Bladel & Laudelout, 1967 ; McBride, 1994, p.91),

sachant que toute réaction est totalement réversible pour un temps infini (Strawn & Sparks, 1999 ; Ford et al., 2002). Enfin, ces mécanismes peuvent se succéder (ex. : Aston & Duursma, 1976 ; Amacher et al., 1986 ; Bangash et al., 1992). Par exemple, l'échange d'ion en sphère externe est souvent le mécanisme initial, qui est suivi de complexations en sphère interne sur d'autres sites de surface si les conditions sont réunies (ex. : Lehmann & Harter, 1984 ; Schlegel et al., 1999a,b ; Manceau et al., 2000). Puis, une précipitation peut avoir lieu lorsque le contaminant est adsorbé en quantité suffisamment importante à la surface du solide (ex. : Charlet & Manceau, 1992 ; O'Day et al., 1994a ; Manceau et al., 1997). Par conséquent, l'atteinte d'un équilibre apparent en solution ne signifie pas que le contaminant est en équilibre avec le solide : plus le temps de contact est important, plus le contaminant peut être adsorbé sous des formes stables et plus la désorption qui va suivre est lente : c'est l'effet de « vieillissement » (ex. : Strawn & Sparks, 1999 ; McBride, 2000 ; Sparks, 2000).

En conclusion, l'étude des mécanismes d'adsorption et de désorption nécessite la prise en compte (i) de la quantité adsorbée à l'équilibre, mais aussi (ii) des temps d'adsorption et de désorption qui peuvent être différents (hystérèse cinétique pouvant aller jusqu'à l'irréversibilité apparente) et (iii) du temps de contact entre le sol et le contaminant qui peut augmenter la durée de désorption (effet de vieillissement).

## **1.3. LES INFLUENCES DE L'ÉCHELLE D'OBSERVATION**

---

### **1.3.1. Influence de l'échelle spatiale : l'« effet d'échelle »**

---

Par la suite, l'espace occupé par un soluté, dans lequel chaque point est caractérisé par une concentration non-nulle, est appelé « panache ». La variation de concentration sur un axe parallèle à la direction de l'écoulement à un instant fixé est appelée « profil de concentration », tandis que l'évolution de la concentration au cours du temps à un point fixé de l'espace est appelée « courbe de percée ».



Il est courant de constater que certains paramètres, censés être intrinsèquement liés à la nature du fluide et du milieu (et donc indépendants de l'échelle d'observation), varient avec la distance parcourue par le centre de gravité du panache (donc au cours du temps). C'est ce qu'on appelle l'« effet de parcours » (Dieulin, 1980), ou plus couramment l'« effet d'échelle » (Fried, 1975).

### **1.3.1.1. Mise en évidence de l'effet d'échelle**

---

L'effet d'échelle se traduit, par exemple, par une variation de la porosité, de la teneur en eau ou de la conductivité hydraulique en fonction du volume étudié (ex : Parker & Albrecht, 1987). Concernant le transfert des solutés inertes, l'effet d'échelle s'exprime en général par une asymétrie et un étalement du panache de soluté (par rapport à la direction de l'écoulement) qui augmentent plus rapidement que ce qui est prédit par un modèle d'advection-dispersion dont les paramètres sont indépendants du temps ou de la distance parcourue (Jury & Roth, 1990, p.41). Cependant, de nombreux autres mécanismes peuvent contribuer à augmenter l'asymétrie et l'étalement du panache (donc également l'asymétrie et l'étalement des courbes de percée et des profils de concentration) sans forcément que l'origine soit un effet d'échelle. C'est le cas par exemple (i) de la présence d'eau immobile (ex. : Passioura, 1971 ; Passioura & Rose, 1971 ; Van Genuchten & Wieranga, 1976 ; Van Genuchten & Wierenga, 1977 ; Ma & Selim, 1997), (ii) des cinétiques lentes d'adsorption ou de désorption (ex. : Rubin, 1983 ; Vereecken et al., 1999), (iii) d'un transport colloïdal (ex. : Ryan & Elimelech, 1996 ; Kretzschmar et al., 1999). Par conséquent, une façon de détecter cet effet d'échelle est de mesurer l'asymétrie ou l'étalement du panache (i) pour différents volumes de sol au même moment (différentes distances dans le cas d'un écoulement unidimensionnel), ou bien (ii) au même endroit à différents intervalles de temps (Jury & Roth, 1990, p.41, p.148 ; Jury & Flühler, 1992).

### **1.3.1.2. Origines de l'effet d'échelle**

---

L'effet d'échelle est essentiellement lié à des hétérogénéités du milieu, si bien que l'hypothèse d'un milieu homogène (tel que défini au paragraphe 1.2.1.2.2., p.40) n'est pas vérifiée. En effet, si le volume élémentaire représentatif est atteint, les paramètres de transfert deviennent indépendants du volume de sol exploré par le panache de concentration, et le milieu peut alors être considéré comme homogène (figure 6, paragraphe 1.2.1.2.2., p.41). Par conséquent, l'effet d'échelle ne peut s'expliquer que par la présence d'hétérogénéités dont la taille ou l'espacement sont du même ordre de grandeur que la taille du panache (Gelhar, 1986). Ces hétérogénéités peuvent être (i) physiques ; concernant alors directement l'écoulement de l'eau et le transfert de n'importe quel soluté (par exemple la présence de fractures dans le sol entraînant des hétérogénéités de la conductivité hydraulique) ou bien (ii) chimiques, et ne concerner dans ce cas que les contaminants réactifs (par exemple une variation spatiale de la minéralogie du sol entraînant des hétérogénéités de rétention des contaminants). A l'intérieur d'un même horizon de sol, on attribue les hétérogénéités hydrodynamiques à deux principaux types d'hétérogénéités géométriques : (i) les macropores constitués par les fractures de retrait, les interstices le long des cailloux, les galeries des animaux et les racines (Beven & Germann, 1982) ; et (ii) les zones où la distribution de taille des pores se distingue du reste de l'horizon. Ces deux types d'hétérogénéités géométriques entraînent des comportements hydrodynamiques distincts : les macropores permettent une circulation préférentielle localisée (Beven & Germann, 1982 ; Flury et al., 1994 ; Bundt et al., 2000 ; Albrecht et al., 2003), tandis que les zones de porosité différenciée peuvent provoquer des circulations préférentielles sous forme de digitations (Van Ommen et al., 1989 ; Ghodrati & Jury, 1990 ; Flury et al., 1994 ; Öhrström et al., 2004). Dans les deux cas, l'hétérogénéité spatiale des paramètres hydrodynamiques, comme la conductivité hydraulique, est nettement plus importante que l'hétérogénéité des variables physiques, comme la porosité ou la teneur

en eau (Mulla & McBratney, 2000), dont la variabilité spatiale s'avère être un mauvais indicateur des hétérogénéités hydrodynamiques (Biggar & Nielsen, 1976 ; Van Ommen et al., 1989 ; Shoen et al., 1999 ; Thomasson & Wierenga, 2003). Ceci s'explique directement par les lois de l'écoulement. Par exemple, la vitesse moyenne de l'eau dans un pore est proportionnelle à la quatrième puissance de son diamètre. Ainsi, moins de 1% de l'espace poral représenté par les pores les plus larges peut contribuer à plus de 90% de la conductivité hydraulique (Peters & Klavetter, 1988 ; Šimůnek et al., 2003). La présence de macropores peut aussi expliquer pourquoi l'asymétrie et l'étalement du panache de soluté sont souvent plus importants pour des teneurs en eau proches de la saturation (Seyfried & Rao, 1987 ; Jardine et al., 1990 ; Quisenberry et al., 1994 ; Nichol et al., 2005), car les macropores ne sont remplis que pour les basses succions, donc pour des teneurs en eau élevées.

Bien que pouvant être largement prépondérantes entre deux horizons de sol (ex. : Elabd et al., 1986), les hétérogénéités spatiales chimiques ont en général une intensité et une amplitude spatiale nettement plus basses que les hétérogénéités hydrodynamiques à l'intérieur d'un même horizon (Robin et al., 1991 ; Srivastava & Brusseau, 1996 ; Brusseau & Srivastava, 1997, Mulla & McBratney, 2000). C'est pourquoi elles n'ont été que peu étudiées, et on considère en général que, à l'intérieur d'un même horizon, les propriétés chimiques sont spatialement homogènes. C'est un avantage pour la prédiction des mécanismes de rétention à l'échelle du terrain. En effet, même si les paramètres de rétention tels que le coefficient de partage peuvent varier de plus de six ordres de grandeur d'un horizon à l'autre (International Atomic Energy Agency, 1994), leur homogénéité spatiale à l'intérieur de chaque horizon permet de réduire considérablement l'incertitude avec un nombre restreint de mesures.

### **1.3.1.3. Effet d'échelle sur la dispersion**

---

L'étalement du panache de concentration, c'est-à-dire sa dispersion (paragraphe 1.2.1.2.2., p.39), est souvent choisi pour caractériser l'effet d'échelle car c'est un paramètre intégrateur de nombreux facteurs tels que la présence d'eau immobile ou les circulations préférentielles (Zhou & Selim, 2003). Malgré quelques études infirmant l'effet d'échelle sur la dispersion (Leland & Hillel, 1982 ; Taylor & Howard, 1987) même en présence de circulations préférentielles (Porro et al., 1993), la plupart des études ont démontré que le coefficient de dispersion est dépendant du temps ou de la distance parcourue. Cette dépendance a été mise en évidence en laboratoire sur des carottes de sol non-remanié ou artificiellement construites avec des hétérogénéités (Silliman & Simpson, 1987 ; Wierenga & Van Genuchten, 1989 ; Khan & Jury, 1990 ; Gwo et al., 1995 ; Gwo et al., 1998 ; Pang & Hunt, 2001) ainsi que sur le terrain pour le transfert en nappe (Sauty, 1980 ; Pickens & Grisak, 1981a ; Jury et al., 1982 ; Freyberg, 1986 ; Gelhar et al., 1992) et dans la zone non-saturée (Ward et al., 1995 ; Jacques et al., 1998), voire à l'intérieur d'un même horizon dans la zone non-saturée (Butters & Jury, 1989 ; Butters et al., 1989 ; Zhang et al., 1996 ; Vanderborght et al., 2001). L'effet d'échelle sur la dispersion a même été observé sur des colonnes de sable remplies de façon homogène (Wierenga & Van Genuchten, 1989 ; Bromly & Hinz, 2004) et dont l'homogénéité du remplissage a pourtant été soigneusement vérifiée par imagerie (Bromly & Hinz, 2004), ce qui confirme que les hétérogénéités géométriques sont parfois plus facilement détectables par des mesures hydrodynamiques. L'effet d'échelle sur la dispersion se traduit mathématiquement par un moment spatial centré réduit d'ordre 2 de la concentration qui ne varie pas linéairement avec le temps (équation 5).

équation 5 :  $E_2^C \neq D t$ , avec  $D$  constant

$E_2^C$  : moment spatial centré réduit d'ordre 2 de la concentration ( $m^2$ ),  $D$  : coefficient de dispersion ( $m^2.s^{-1}$ ),  $t$  : temps (s).

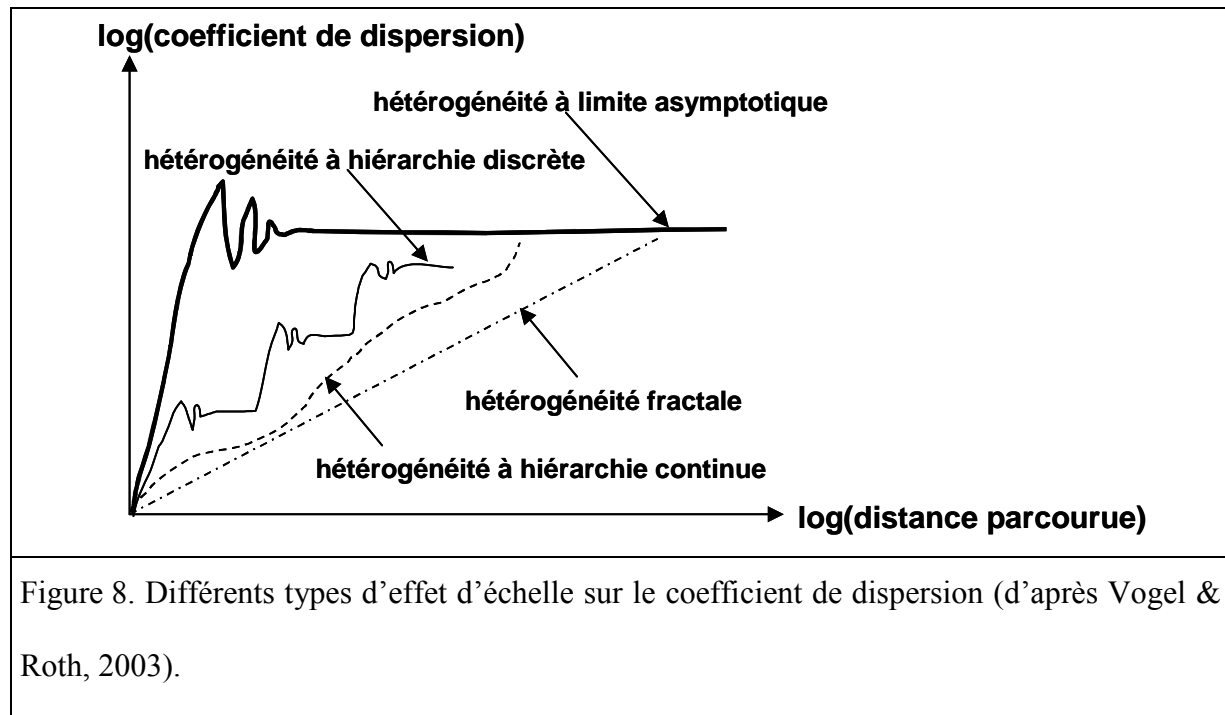
Le moment spatial centré réduit étant défini, dans un espace unidimensionnel, par l'équation 6. Il mesure l'étalement du panache de concentration selon la direction de l'écoulement.

$$\text{équation 6 : } E_2^C = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left( z - \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} z C dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} C dz} \right)^2 C dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} C dz}$$

$E_2^C$  : moment spatial centré réduit d'ordre 2 de la concentration ( $m^2$ ),  $C$  : concentration ( $mol.m^{-3}$ ),  $z$  : coordonnée spatiale (m).

Il s'agit presque toujours d'un effet d'échelle croissant : l'étalement du panache croît plus que linéairement avec le temps (donc avec la distance parcourue).

Pour représenter le transfert d'un soluté avec effet d'échelle sur la dispersion, l'approche la plus utilisée est l'application d'un modèle stochastique dans lequel les paramètres d'entrée ne sont pas des valeurs uniques mais des distributions. On aboutit à un coefficient de dispersion qui est fonction de la distance parcourue par le centre de gravité du panache de soluté (figure 8).



Le comportement asymptotique du coefficient de dispersion traduit l'atteinte du volume élémentaire représentatif (tel que défini au paragraphe 1.2.1.2.2., p.40) : lorsque le coefficient de dispersion ne varie plus avec la taille du panache, le milieu est considéré homogène. Il est intuitivement logique de penser qu'il existe une limite à l'augmentation du coefficient de dispersion, et une synthèse de nombreuses études de transfert en nappe suggère effectivement qu'il possède une valeur asymptotique pour une distance de l'ordre de la centaine de mètres (Gelhar et al., 1992). L'augmentation du coefficient de dispersion par paliers (hiérarchie discrète) traduit la présence d'hétérogénéités à des échelles spatiales séparées. Ce cas peut conduire à une erreur sur la limite asymptotique lorsqu'on se situe sur un palier intermédiaire, et illustre la nécessité de vérifier autant que possible les hypothèses jusqu'à l'échelle d'intérêt (Jury & Sposito, 1985 ; Anderson, 1991). Le comportement à hiérarchie continue traduit la présence d'hétérogénéités à des échelles spatiales rapprochées. Le comportement fractal est un cas particulier de hiérarchie continue où le coefficient de dispersion augmente selon une puissance non-entière avec la distance parcourue par le panache. Une compilation de plusieurs études montre que ce modèle est applicable dans la plupart des cas de migration en nappe

pour des distances de l'ordre du mètre à la centaine de mètres (Neuman, 1990) en utilisant l'équation 7.

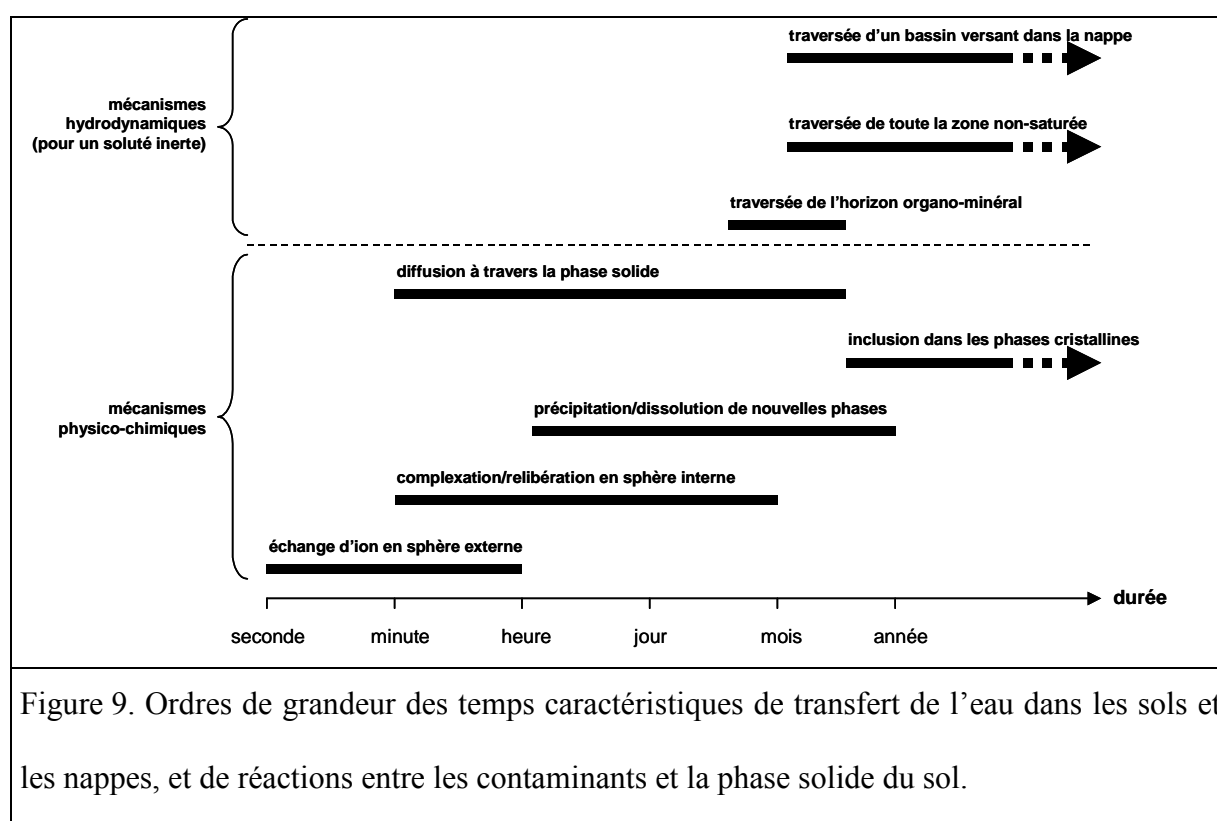
$$\text{équation 7 : } D = 0,017 v L^{1,5}$$

$D$  : coefficient de dispersion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $v$  : vitesse porale moyenne,  $L$  : distance parcourue par le centre de gravité du panache de soluté (m).

Une relation de puissance entre la dispersivité et la distance parcourue suppose que l'espace poral peut être représenté de façon fractale (ex. : Wheatcraft & Tyler, 1988 ; Ndumu & Addison, 2001 ; Doughty & Karasaki, 2002 ; Zhou & Selim, 2003). Cela peut être interprété par une géométrie des hétérogénéités identique à n'importe quelle échelle d'observation : c'est l'hypothèse de « similitude » (Jury & Roth, 1990, p.116). Pourtant, si cette représentation de l'espace poral a permis de modéliser avec succès l'effet d'échelle sur la dispersion en nappe (ex. : Pickens & Grisak, 1981b ; Neuman, 1990 ; Serrano, 1995), elle n'a pas été mise en évidence pour la zone non-saturée des sols. Par ailleurs, la nature des hétérogénéités de l'espace poral de la zone non-saturée est différente pour chaque échelle : les pores les plus fins résultent de l'agencement entre particules, puis c'est la forme des agrégats (spécifique à chaque type de sol) qui explique fréquemment la géométrie de l'espace poral à l'échelle suivante. Et ce sont enfin les fractures, les racines ou encore les galeries animales qui contribuent majoritairement aux hétérogénéités à l'échelle supérieure. Il est donc peu vraisemblable que le modèle fractal représente réellement la géométrie de l'espace poral, et il constitue plutôt une approximation par « lissage » du comportement à hiérarchie discrète (Anderson, 1991). En outre, le simple fait d'observer fréquemment une porosité spatialement variable (ex. : Mulla & McBratney, 2000) contredit l'hypothèse de similitude (Jury & Roth, 1990, p.120).

### 1.3.2. Influence de l'échelle temporelle

Les phénomènes de migration des contaminants dans les sols sont régis par des mécanismes dont les temps caractéristiques d'accomplissement sont variables sur plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, la vitesse moyenne de transfert de l'eau dans la zone non-saturée est de l'ordre de 1 m par an, tandis que la vitesse d'écoulement dans les nappes est de l'ordre de 1 m par jour, ce qui revient à définir des temps de séjour convectifs dans chacun des systèmes (figure 9). On peut comparer ces temps de séjour convectifs avec les temps caractéristiques des réactions d'adsorption et de désorption du contaminant. Ces temps peuvent varier considérablement (paragraphe 1.2.2., p.46) : de la minute pour l'échange d'ion en sphère externe sans limitation par diffusion, jusqu'à plusieurs années pour l'incorporation des contaminants minéraux dans les structures cristallines (figure 9).





En conclusion, pour caractériser le transfert d'un contaminant réactif, il faut donc (i) caractériser le transfert d'un traceur inerte (vitesse moyenne, dispersion, asymétrie, etc...) et (ii) connaître l'intensité mais aussi la durée des réactions chimiques du contaminant dans le système considéré (zone non-saturée entière, horizon superficiel, portion d'aquifère, etc...) afin de hiérarchiser l'importance relative de chaque mécanisme. Par exemple, si les temps d'adsorption et de désorption sont négligeables par rapport au temps de transfert de l'eau, ces réactions pourront être considérées comme instantanées : il suffit alors de connaître la proportion adsorbée à l'équilibre pour caractériser le transfert du contaminant à partir de celui d'un traceur inerte. A l'inverse, à partir d'une expérience utilisant un traceur inerte, la prédiction de l'étalement et de l'asymétrie du panache de contaminant peut s'avérer erronée quand les durées d'adsorption ou de désorption sont similaires ou supérieures au temps de transfert de l'eau et que la modélisation suppose des équilibres chimiques instantanés. Souvent, il existe un phénomène d'hystérèse cinétique (paragraphe 1.2.2., p.46), si bien que l'adsorption peut être considérée en général comme instantanée comparée au transfert de l'eau, tandis que la désorption du contaminant est lente. Dans ce cas, le temps de transfert du contaminant est plus important que prédit par la simple prise en compte de la proportion adsorbée à l'équilibre, et l'étalement ainsi que l'asymétrie du panache de contaminant sont augmentés.

### **1.3.3. Ordres de grandeur représentatifs**

---

Dans les phénomènes de migration des contaminants dans les sols, les variables d'intérêt (la concentration, la vitesse porale,...) sont liées aux facteurs d'influence (le temps, la teneur en eau, la température, le pH, la force ionique,...) de façon non-linéaire. Cette dépendance non-linéaire peut provenir des relations entre les paramètres de transfert et les variables caractéristiques du milieu. Par exemple, la conductivité hydraulique et la succion de

l'eau ne varient pas linéairement avec la teneur en eau (Hillel, 1974, p.117). De même, la concentration de contaminant adsorbé varie en général de façon non-linéaire avec la concentration en solution (ex. : Sposito, 1989, p.152 ; Limousin et al., 2007) et avec les nombreux facteurs d'influence des interactions chimiques tels que le pH (ex. : McBride, 1994, p.126-134) ou la concentration des autres ions et substances compétitrices (ex. : Sposito, 1989, p.170-184).

Du fait de ces dépendances non-linéaires entre les variables d'intérêt et les facteurs d'influences, la caractérisation et la modélisation du transfert des contaminants n'est représentative que lorsque les expérimentations ont été réalisées pour les mêmes ordres de grandeurs des facteurs d'influence que ceux rencontrés sur le terrain. Pourtant, il n'est pas toujours possible de réaliser les expérimentations et d'étalonner les modèles avec ces ordres de grandeur. Par exemple, les basses vitesses porales de la zone non-saturée sont difficilement reproductibles sur des expériences en colonne de sol de petite dimension ; les concentrations d'intérêt sont parfois trop basses pour pouvoir être précisément quantifiées, ou au contraire trop élevées pour être appliquées sur le terrain ; et enfin les temps de transfert de certains contaminants sont trop élevés pour être compatibles avec des études de courte durée. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'élaborer des extrapolations depuis les ordres de grandeur des facteurs d'influence utilisés dans l'expérimentation vers les ordres de grandeur rencontrés sur le terrain. Les incertitudes liées à cette extrapolation peuvent être réduites par une connaissance des mécanismes, permettant de préciser les modélisations utilisées pour d'échelle d'observation.



## **2. Matériels et méthodes**

## **2.1. MATÉRIEL**

---

### **2.1.1. Contaminants étudiés**

---

#### **2.1.1.1. Le tritium**

---

Le tritium ( $^3\text{H}$ ) est un isotope de l'hydrogène. Sa période de décroissance radioactive est de 12,3 ans (Pannetier, 1980, p.29). C'est un émetteur bêta de basse énergie (Pannetier, 1980, p.29), ce qui ne facilite pas sa détection. Mais il n'existe pas d'isotope émetteur gamma de l'hydrogène qui pourrait être choisi en substitution pour les études de laboratoire.

Le tritium est généré en traces dans les centrales nucléaires par activation neutronique du lithium (Pannetier, 1980, p.24). En tant qu'atome d'hydrogène, il est présent sous la forme la plus commune de l'hydrogène : l'eau. Cette eau tritiée est rejetée en traces par les centrales nucléaires sous forme d'eau liquide ou de vapeur d'eau. Dans cette étude, l'eau tritiée est donc à la fois un contaminant d'intérêt mais aussi un traceur caractéristique du comportement des molécules d'eau.

#### **2.1.1.2. Le cobalt**

---

##### **2.1.1.2.1. Problématique environnementale du cobalt**

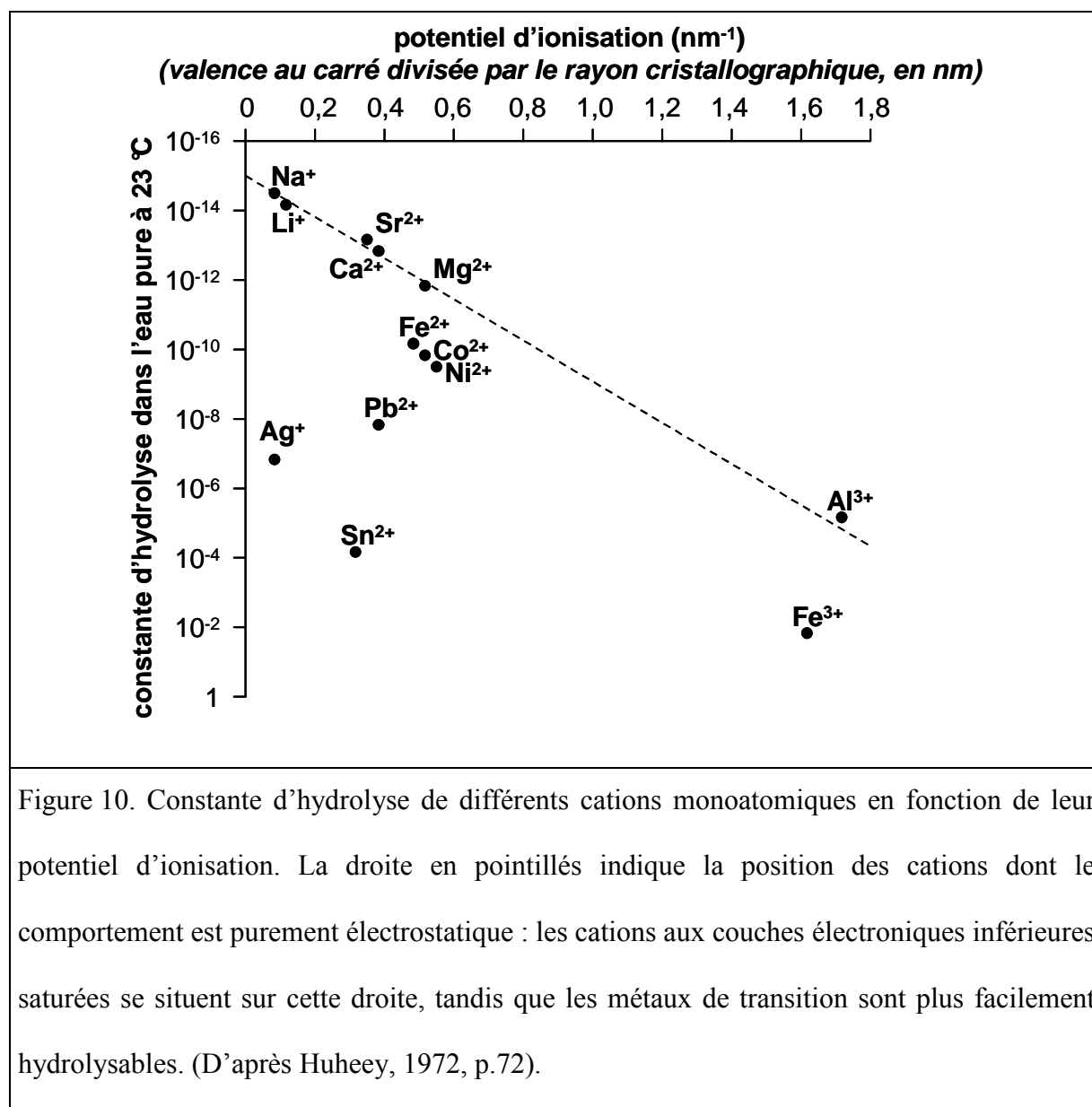
---

Bien que bio-indispensable à la fois pour les plantes en tant que constituant de plusieurs enzymes métaboliques et pour les animaux comme composant de la vitamine B12 (Pais & Benton-Jones, 1977, p.100), le cobalt est néanmoins toxique : la dose maximale sans effet (au seuil de 50%) par ingestion chez l'être humain est de  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Pais & Benton-Jones, 1997, p.100). Il pose rarement des problèmes environnementaux à l'état non-radioactif. Il s'agit en général de pollutions métalliques multiples issues de l'industrie minière ou métallurgique (Pais & Benton-Jones, 1997, p.99). Ses isotopes radioactifs  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$  et  $^{57}\text{Co}$  présentent en revanche un intérêt d'étude, car ils sont produits dans les centrales nucléaires

par activation neutronique du cobalt stable présent en traces dans les canalisations métalliques. Les périodes de décroissance radioactive sont de 5,3 ans pour le  $^{60}\text{Co}$ , de 71 jours pour le  $^{58}\text{Co}$  et de 60 jours pour le  $^{57}\text{Co}$  (Pannetier, 1980, p.154). Ces radio-isotopes sont tous des émetteurs gamma, le cobalt 60 étant le plus énergétique et aussi le plus abondant après activation neutronique (Pannetier, 1980, p.154). Ils sont ensuite libérés en traces par corrosion des canalisations. Par conséquent, la dissémination de radiocobalt dans l'environnement par les centrales nucléaires s'accompagne toujours de cobalt stable.

#### 2.1.1.2.2. Propriétés physico-chimiques du cobalt

De symbole Co et de numéro atomique 27, le cobalt possède un seul isotope non-radioactif. Sa masse molaire est de  $58,93 \text{ g.mol}^{-1}$ . Il existe sous deux états d'oxydation : +2 et +3. Mais comme le potentiel standard d'oxydoréduction à 23 °C du couple  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  est plus élevé que celui du couple  $\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (respectivement 1,808 V contre 1,229 V : McBride, 1994, p.24), le cobalt est stable à l'état +2 dans l'eau pure. L'électronégativité de Pauling du cobalt à l'état +2 est de 1,88 (Pais & Benton-Jones, 1997, p.4), ce qui le situe en troisième position des métaux de transition de la couche électronique d à l'état +2, après le nickel et le cuivre (Pais & Benton-Jones, 1997, p.4). Le potentiel d'ionisation du cobalt (valence au carré divisée par le rayon cristallographique) est de  $0,55 \text{ nm}^{-1}$  à l'état +2 (McBride, 1994, p.14). Il est donc toujours cationique et jamais oxyanionique (McBride, 1994, p.316 ; Pais & Benton-Jones, 1997, p.99). En se basant exclusivement sur ce critère, sa constante d'hydrolyse dans l'eau pure à 23 °C devrait être aussi basse que celle du magnésium (environ  $10^{-12}$ ) et il ne devrait jamais perdre sa sphère d'hydratation en milieu aqueux dilué (McBride, 1994, p.12 ; figure 10). Mais comme c'est un métal de transition aux couches électroniques inférieures insaturées, la constante d'hydrolyse est relevée à  $10^{-10}$  (Huheey, 1972, p.72 ; McBride, 1994, p.12 ; figure 10).



Le cobalt a donc tendance à se trouver sous forme d'hydroxyde soluble  $[\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  à pH élevé. Pour la même raison, il possède une affinité spécifique avec de nombreux ligands grâce au phénomène de levée de dégénérescence des orbitales de la couche d. L'état +3 est rare en conditions naturelles, mais peut être atteint si le cobalt est en contact avec le manganèse à l'état +4 ou +3 (ex. : Burns, 1976 ; Murray & Dillard, 1979). Il se produit alors une réduction du manganèse de l'état +4 (ou +3) vers l'état +3 (ou +2) couplée à une oxydation du cobalt de l'état +2 vers l'état +3 (ex. : Traina & Doner, 1985 ; Harter & Naidu, 1995). Sous cette forme, le cobalt est puissamment adsorbé du fait de sa charge élevée. Ce phénomène explique

l'affinité spécifiquement élevée du cobalt pour les minéraux manganiques (ex. : Taylor & McKenzie, 1966 ; McKenzie, 1967 ; Kämpf et al., 2000). Les analogues du cobalt sont les deux éléments voisins de la classification périodique : le nickel et le fer. A nombre d'oxydation égal, le cobalt, le nickel et le fer ont des comportements chimiques similaires (Sposito, 1989, p.155 ; McBride, 1994, p.17). Mais il est impossible de comparer leur comportement global car leurs potentiels standard d'oxydoréduction sont différents.

### 2.1.1.2.3. Comportement géochimique du cobalt

On peut comparer la géochimie du cobalt à celle des autres métaux cationiques divalents de transition tels que le nickel, le zinc, le cadmium ou le cuivre (Buchter et al., 1989 ; Bradl, 2004). Comme ces éléments, le cobalt est retenu par les charges négatives de surface, et la capacité de rétention est donc liée à la capacité d'échange cationique du sol (Rouston et al., 1987 ; Buchter et al., 1989).

Son adsorption et sa désorption sont dépendantes de la composition de la solution, car il entre en compétition avec les autres cations (Bangash et al., 1992 ; Jardine et al., 1993a). En général, l'adsorption du cobalt augmente avec le pH (James & Healy, 1972a,b,c ; McLaren et al., 1986a,b ; Buchter et al., 1989 ; Osaki et al., 1990 ; Bangash et al., 1992 ; O'Day et al., 1996 ; Bradl, 2004), qui est le facteur principal de contrôle des mécanismes de rétention sur la phase solide (Fujikawa & Fukui, 1997 ; Barrow & Whelan, 1998 ; Wang et al., 2001). Dans l'eau pure, la transition de la forme hexahydratée  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vers la forme monohydroxylée  $[\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  s'effectue à pH = 7 (James & Healy, 1972a), et la précipitation sous forme d'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  est atteinte pour des pH supérieurs à 9,5 (James & Healy, 1972a). Cependant, ces deux équilibres peuvent être déplacés vers des pH plus bas car (i) la forme monohydroxylée possède une affinité plus grande que la forme hexahydratée pour les charges fonctionnelles des surfaces solides, avec lesquelles elle forme des complexes de



sphère interne (Traina & Doner, 1985 ; O'Day et al., 1994a,b ; Schlegel et al., 1999a,b ; Bradl, 2004) et (ii) l'adsorption en sphère interne induit une nucléation sur les particules solides favorisant la précipitation à des concentrations et à des pH inférieurs à ceux mesurés dans l'eau pure (O'Day et al., 1994a ; Towle et al., 1997). Les minéraux silicatés ou alumineux, presque toujours présents dans les sols, entraînent une précipitation du cobalt non pas sous forme d'hydroxyde mais par néoformation de phyllosilicates ou de minéraux hydrotalcitiques contenant du cobalt dans la structure cristalline (Charlet & Manceau, 1994 ; Manceau et al., 1999 ; Thompson et al., 1999a ; Thompson et al., 2000).

Etant donné que ses couches électroniques inférieures sont insaturées, le cobalt possède une affinité spécifique pour les ligands organiques (Tiller et al., 1969 ; Buchter et al., 1989 ; Bangash et al., 1992 ; Prado & Airoidi, 2003). En général, les matières organiques des sols sont majoritairement solides. Et comme le cobalt est spécifiquement adsorbé par les ligands organiques, une teneur élevée du sol en carbone organique total augmente l'adsorption du cobalt sur la phase solide (Tiller et al., 1969 ; Buchter et al., 1989). Mais cette affinité pour les matières organiques entraîne une modification des équilibres liés au pH et une complexification des mécanismes d'adsorption. Par exemple, lorsqu'une substance humique possède une affinité et une capacité de rétention du cobalt nettement plus élevées que celle d'un solide minéral, et que l'adsorption de cette substance humique soluble est maximale à pH = 4,5, on observe une adsorption maximale du cobalt sur le solide également à pH = 4,5, suivant ainsi le comportement d'adsorption de la substance humique (Zachara et al., 1994). Par conséquent, l'augmentation de rétention du cobalt sur la phase solide par augmentation du pH n'est parfois pas vérifiée (Tyler & Olsson, 2001). En outre, des concentrations basses de ligands naturels solubles suffisent pour que le cobalt en solution soit majoritairement sous forme complexée (Killey et al., 1984), ce qui diminue son adsorption et le rend plus mobile (Tyler, 2004). Mais l'inhibition de l'adsorption est nettement plus importante avec les ligands

organiques artificiels (EDTA, DTPA) et reste insignifiante avec les ligands naturels de petite masse molaire tels que le citrate ou l'oxalate (Bangash et al., 1992).

L'affinité spécifique du cobalt pour les minéraux manganiques a été largement étudiée, débutant par la mise en évidence d'une corrélation cobalt-manganèse bien supérieure à toutes les autres corrélations entre différents métaux de sols australiens (Taylor & McKenzie, 1966). Puis, les minéraux manganiques de ces sols ont été isolés, permettant de montrer qu'ils retiennent 20 fois plus de cobalt que de cuivre ou de nickel, et la fraction résistante à l'extraction par acide acétique est 160 fois plus importante pour le cobalt (McKenzie, 1967). Cette affinité du cobalt pour les minéraux manganiques a ensuite été confirmée pour d'autres sols et sédiments (Tiller, 1969 ; Burns, 1976 ; Keilen et al., 1978 ; Means et al., 1978 ; McLaren et al., 1986b), ainsi que pour des minéraux manganiques de synthèse (McKenzie, 1969 ; Burns, 1976 ; Backes et al., 1995) ou issus de nodules métallifères des fonds océaniques (Burns, 1976 ; Murray & Dillard, 1979). L'hypothèse d'une oxydation du cobalt couplée à une réduction du manganèse a été immédiatement évoquée pour expliquer cette affinité spécifique (McKenzie, 1969 ; Burns, 1976), ce qui a conduit certains auteurs à se poser la question de l'effet de conditions réductrices sur la rétention du cobalt (Tagami & Uchida, 1998). Mais seules les techniques spectroscopiques ont permis de confirmer l'hypothèse d'une adsorption spécifique dépendant d'une réaction d'oxydoréduction (Murray & Dillard, 1979 ; Crowther et al., 1983 ; Manceau et al., 2000) et de décrire précisément le mécanisme pour certains minéraux manganiques (Manceau et al., 1997).

Les cinétiques d'adsorption et de désorption du cobalt dans les sols sont complexes car liées à la multiplicité des mécanismes. La précipitation est le mécanisme le plus lent lorsque la diffusion n'est pas limitante (Thompson et al., 2000). Plusieurs études ont examiné ces cinétiques sur sol entier, démontrant (i) un équilibre apparent d'adsorption atteint en moins de

2 h (Prasad Rawat et al., 1996 ; Thompson et al., 1999b) mais (ii) une hystérèse cinétique importante (McLaren, 1986a,b ; McLaren et al., 1998), (iii) un effet de vieillissement marqué, même pour des temps de contact supérieurs à 3 mois (McLaren, 1986b ; McLaren et al., 1998) et (iv) la dépendance des cinétiques face au pH (McLaren et al., 1986a). Les études sur phases solides isolées ont montré que la dépendance cinétique (diffusion comprise) suit l'ordre décroissant : minéraux manganiques, oxyhydroxydes de fer, argiles, pour atteindre une absence d'hystérèse cinétique concernant les matières organiques (McLaren et al., 1986b ; Ainsworth et al., 1994 ; Coughlin & Stone, 1995).

### **2.1.1.3. Le strontium**

---

#### **2.1.1.3.1. Problématique environnementale du strontium**

---

L'isotope radioactif  $^{90}\text{Sr}$  a été disséminé dans l'environnement, principalement lors des essais atmosphériques de bombes atomiques et lors de l'accident de Tchernobyl. Il pose donc des problèmes environnementaux (ex. : Aarkrog et al., 1999 ; Cross et al., 2002). Cependant, le strontium a été retenu dans cette étude comme élément de comparaison avec le cobalt car sa forme stable n'est pas toxique (Pais & Benton-Jones, 1997, p.136) et peut donc être utilisée pour des traçages sur le terrain en remplacement du cobalt. Par ailleurs, le strontium possède un comportement géochimique simple, dont la comparaison avec celui du cobalt peut permettre une identification des mécanismes d'interaction avec la phase solide du sol.

#### **2.1.1.3.2. Propriétés physico-chimiques du strontium**

---

De symbole Sr et de numéro atomique 38, le strontium possède quatre isotopes stables, dont l'isotope 88 est le plus abondant à 82,56% (Pannetier, 1980, p.228). Sa masse molaire est de 87,62 g.mol<sup>-1</sup>. L'isotope radioactif couramment utilisé en radiochimie est le

strontium 85, émetteur gamma dont la période de décroissance radioactive est de 64,8 jours (Pannetier, 1980, p.228). Le strontium est stable sous le seul état d'oxydation +2 dont l'électronégativité de Pauling est de 0,95 (Pais & Benton-Jones, 1997, p.4). Faisant partie de la famille des alcalino-terreux, ses couches électroniques inférieures sont saturées. Par conséquent, son potentiel d'ionisation de  $0,35 \text{ nm}^{-1}$  (valence au carré divisée par le rayon cristallographique) est concordant avec sa constante peu élevée d'hydrolyse dans l'eau pure à 23 °C (figure 10, paragraphe 2.1.1.2.2., p.62) d'environ  $10^{-13}$  (Huheey, 1972, p.72 ; McBride, 1994, p.12). C'est pourquoi le strontium est toujours sous forme cationique, et jamais sous forme oxyanionique ou hydroxylée, même à pH élevé (McBride, 1994, p.316). Pour la même raison, le strontium ne peut pas former de complexes de sphère interne en milieu dilué (McBride, 1994, p.316). Le calcium est l'alcalino-terreux le plus proche du strontium, et son électronégativité est similaire (Pais & Benton-Jones, 1997, p.136). C'est pourquoi la réactivité du strontium est souvent comparée à celle du calcium (Pannetier, 1980, p.228 ; Pais & Benton-Jones, 1997, p.136), même si sa masse molaire plus élevée le rend davantage polarisable.

### 2.1.1.3.3. Comportement géochimique du strontium

Pour que le strontium puisse former des complexes de sphère interne, il faut atteindre des forces ioniques de l'ordre de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (Kinniburgh et al., 1975), presque jamais rencontrées dans les sols (ex. : Gillman, 1981 ; Black & Campbell, 1982). Par conséquent, l'adsorption et la désorption du strontium ne sont gouvernées que par l'échange d'ion en sphère externe (Torstenfeld et al., 1982 ; Jackson & Inch, 1983) et par la précipitation (Reardon & Armstrong, 1987 ; Busenberg et al., 1984).

En milieu non-carbonaté, les deux paramètres majeurs déterminant l'affinité et la capacité d'adsorption maximale d'un sol sont donc la capacité d'échange cationique et la

composition cationique de la solution (Koss & Kim, 1990 ; Osaki et al., 1990 ; Jeong et al., 1996 ; Szenknect, 2003). Le strontium entre en compétition avec le calcium, son analogue le plus proche dont la concentration est en général supérieure d'au moins deux ordres de grandeur (ex. : Tyler & Olsson, 2001 ; Tyler, 2004).

Les ligands artificiels tels que l'EDTA peuvent complexer le strontium, mais l'affinité du fer et de l'aluminium des sols pour ces ligands est bien plus importante et empêche toute complexation du strontium (Jardine et al., 1993b). En conclusion, la seule forme soluble du strontium en milieu non-carbonaté est  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

A pH inférieur à 9, le strontium ne précipite qu'avec l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  pour former la célestite  $\text{SrSO}_4$ . Comme le produit de solubilité de cette espèce dans l'eau pure à 23 °C est de  $10^{-2,29}$  (Reardon & Armstrong, 1987), cette précipitation ne peut avoir lieu que dans des sols particulièrement riches en sulfates ou bien, en considérant au contraire une concentration normale en sulfates, à des concentrations en strontium supérieures à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

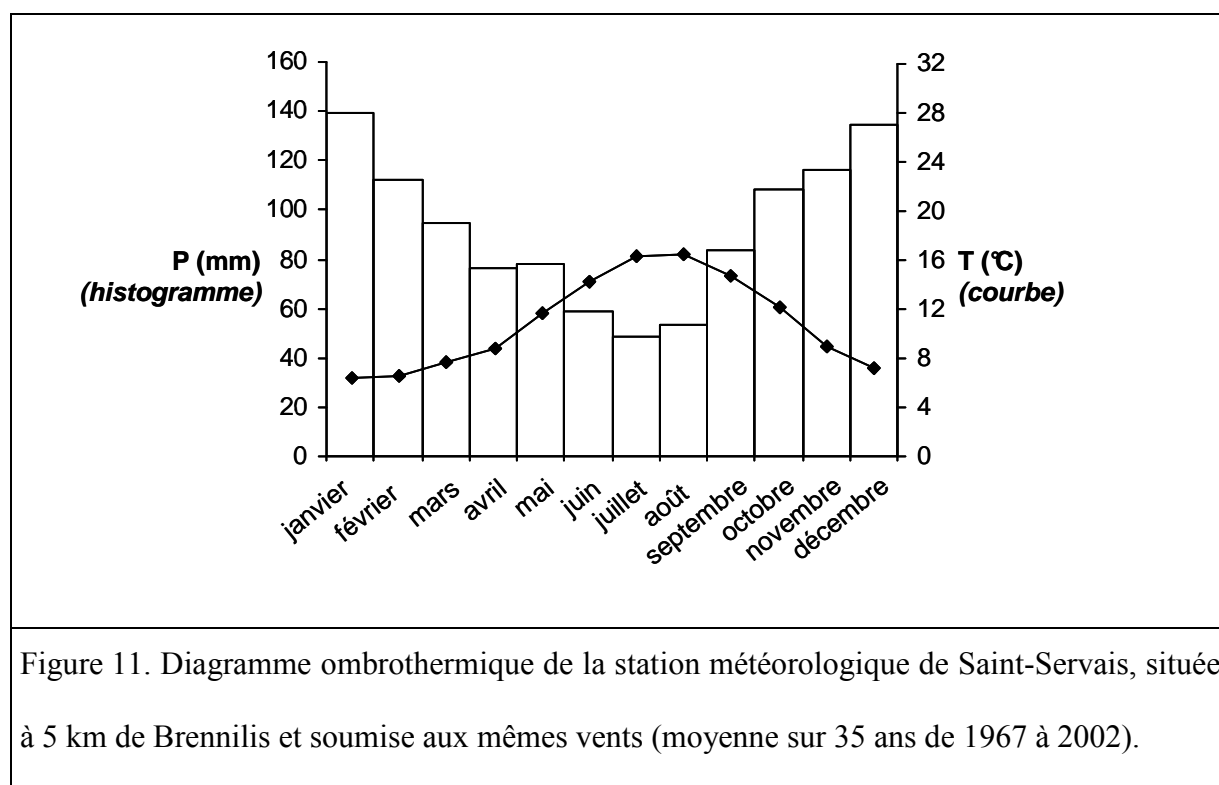
Les cinétiques d'adsorption et de désorption du strontium ne sont limitées que par les réactions de précipitation et de dissolution ainsi que par une éventuelle diffusion dans les phases solides, ce qui peut entraîner un temps d'équilibre d'adsorption de plusieurs mois (Torstenfelt et al., 1982 ; Jardine et al., 1993a ; Porro et al., 2000) et un temps d'équilibre de désorption encore plus important (Ohnuki, 1994). Mais en l'absence de précipitation et de diffusion limitante, l'échange d'ion en sphère externe domine et l'adsorption tout autant que la désorption sont instantanées (Jackson & Inch, 1983 ; Bunde et al., 1998). Cela a également été démontré en conditions hydrodynamiques : alors que le strontium et le cobalt peuvent présenter des coefficients de partage à l'équilibre similaires, le strontium migre plus profondément dans le sol que le cobalt car sa désorption est plus rapide (Ohtsuka & Takebe, 1990 ; Liu et al., 1999).

## 2.1.2. Site et sol étudiés

### 2.1.2.1. Situation géographique et climatique

Le choix concerté des différents partenaires de l'étude s'est porté sur le site de Brennilis, dans le Finistère. Cette centrale nucléaire à eau lourde a fonctionné de 1967 à 1985. C'est le site français de production d'électricité de taille industrielle dont le démantèlement, qui sera achevé en 2015, est le plus avancé. Les travaux doivent servir d'exemple et de retour d'expérience pour les autres sites français en déconstruction.

Brennilis se trouve au cœur des Monts d'Arrée, massif du socle hercynien situé au centre du Finistère et point culminant de la Bretagne, à environ 350 m d'altitude. Le climat est typiquement océanique (figure 11), avec des précipitations moyennes annuelles de 1106 mm et des amplitudes thermiques réduites autour d'une température moyenne annuelle de 10,9 °C.



### 2.1.2.2. Caractéristiques générales de la parcelle

La parcelle d'étude mesure 70 m x 20 m. Elle est adjacente à un bassin de rétention d'eau (figure 12). Elle est en pente et éloignée des bâtiments. La parcelle est totalement enherbée, et n'a connu aucun autre couvert végétal depuis son implantation. Les expérimentations ont porté sur une partie plus réduite d'environ 6 m x 6 m située dans le coin nord-ouest (figure 12).

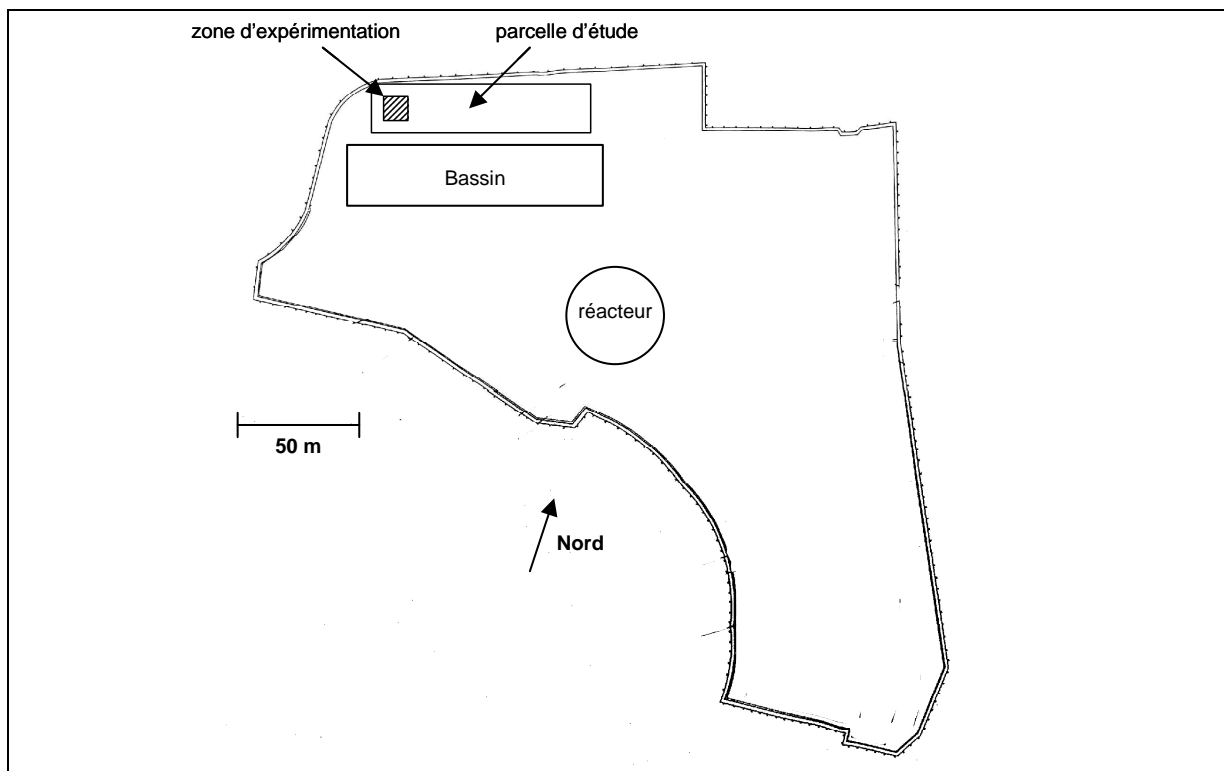
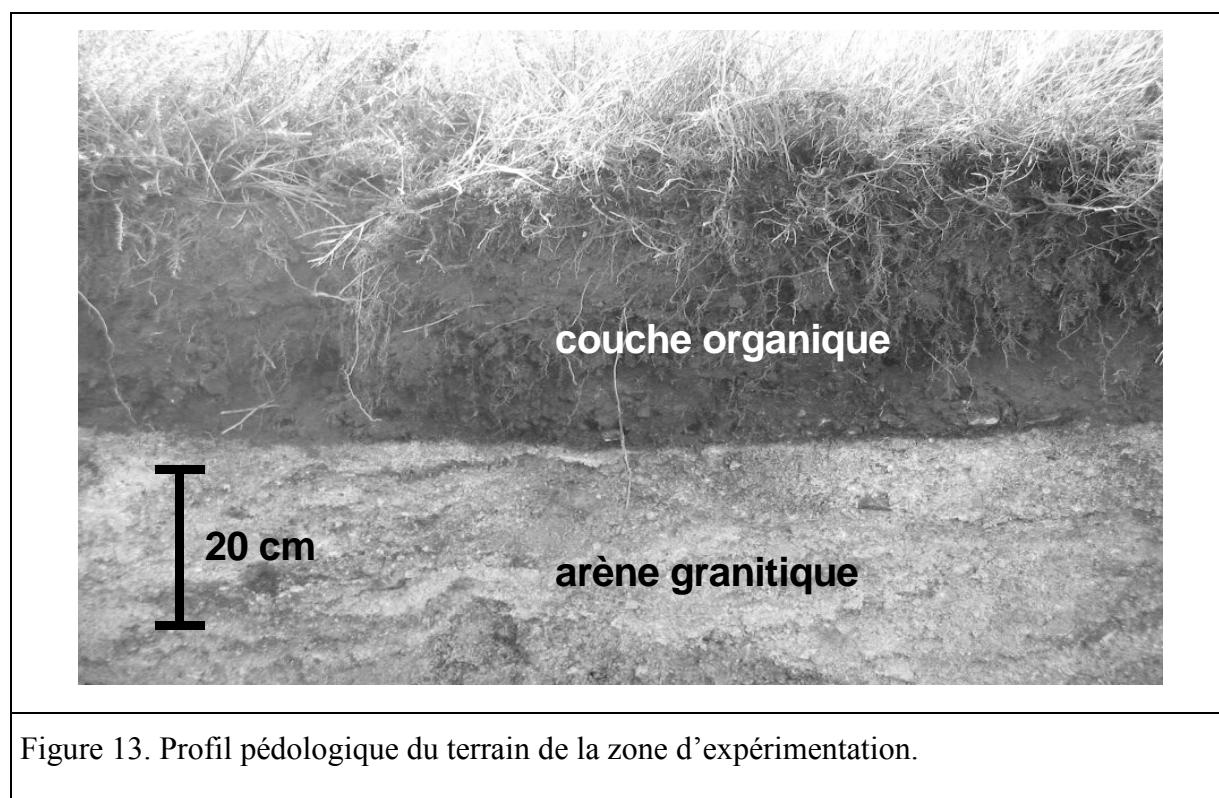


Figure 12. Localisation de la zone d'expérimentation sur la parcelle d'étude, à l'intérieur de la centrale nucléaire de Brennilis.

### 2.1.2.3. Profil pédologique

Dans la zone d'expérimentation, le sol est constitué d'un remblai installé 30 ans plus tôt grâce à la récupération du matériau naturellement présent sur le site : une arène issue de l'altération d'un granite blanc, dit d'« anatexie », dans lequel on distingue nettement à l'œil nu des cristaux argentés de muscovite et quelques cristaux noirs de mica. Par la suite, ce

matériau est dénommé « arène granitique ». Il constitue la presque totalité de la zone non-saturée du sol, dont la profondeur varie entre 3 m et 5 m selon la saison. C'est donc l'arène granitique qui est le matériau principal d'intérêt de cette étude. Cette couche est surmontée d'un horizon riche en matières organiques, de 30 cm d'épaisseur, provenant vraisemblablement d'une autre zone géologique car les cailloux qu'il contient sont d'une nature nettement différente. Cette couche a certainement été installée pour favoriser l'enherbement. Par la suite, cet horizon est appelé « couche organique ». Etant donné que la couche organique n'est pas présente sur les autres parcelles du site et qu'elle est peu représentative des sols de sites industriels, elle est utilisée dans cette étude uniquement comme matériau de comparaison avec l'arène granitique.



La couche organique (figure 13) est de couleur marron, foncée. Elle est particulièrement riche en débris végétaux de toutes tailles et à tous les niveaux de décomposition. Par observation qualitative à l'œil nu, sa fraction minérale semble constituée de sables fins associés à de nombreux cailloux bleus à gris de 2 cm à 10 cm de longueur. Le



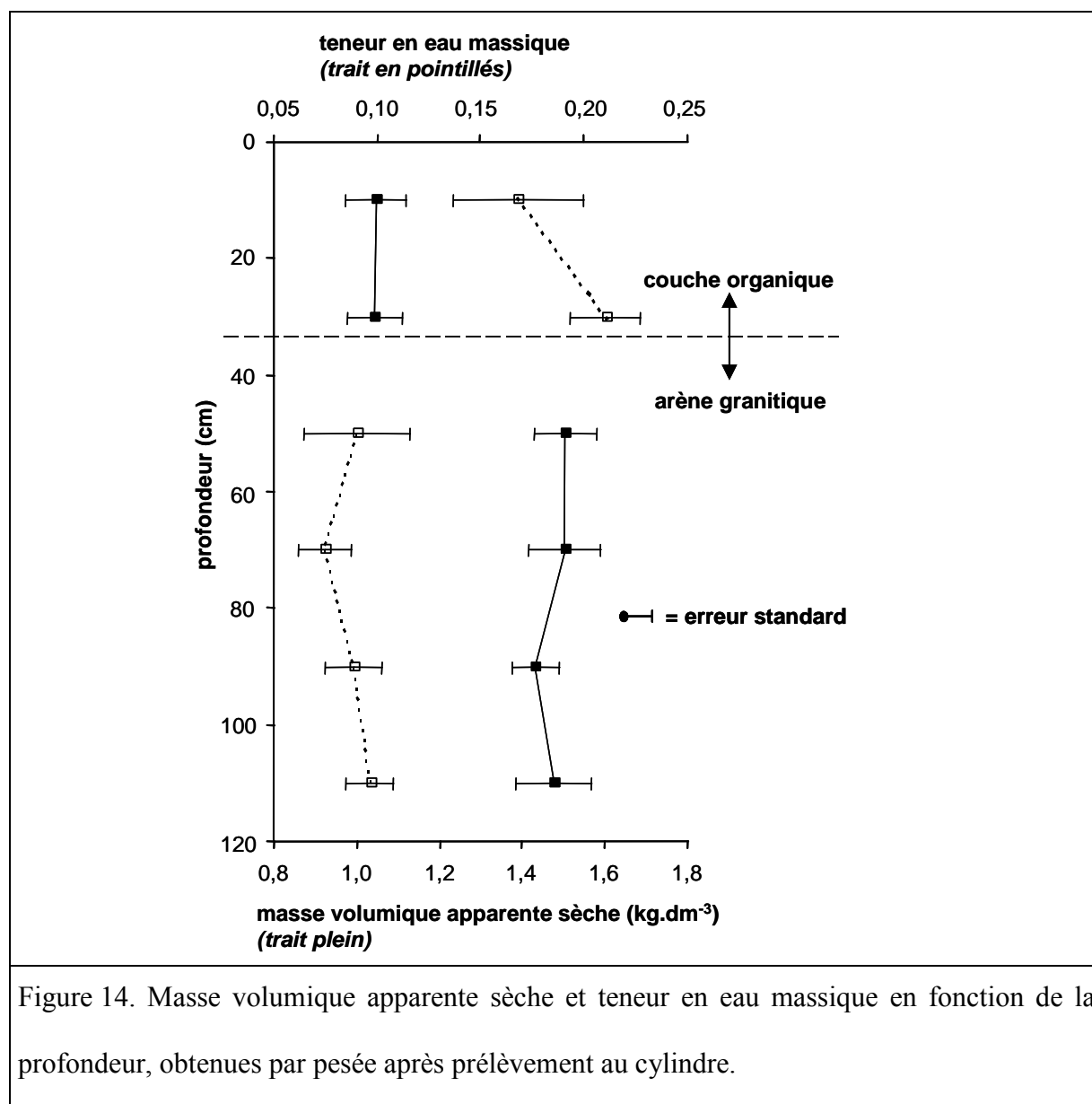
test à l'acide chlorhydrique est négatif, signifiant l'absence de carbonates. Cette couche organique est nettement structurée par les nombreuses racines qui la traversent. Les plantes monocotylédones prospectent le sol par de nombreuses racines fines principalement contenues dans les 5 cm supérieurs. Les racines des ajoncs (*Ulex europaeus*) sont davantage espacées (environ 10 cm les unes des autres) mais sont épaisses (environ 3 mm de diamètre) et prospectent toute la profondeur de la couche organique, continuant parfois leur progression dans l'arène granitique.

L'arène granitique sous-jacente (figure 13) est de couleur beige, pâle. Qualitativement, elle semble être constituée majoritairement de sables grossiers et de graviers inférieurs à 5 mm, avec quelques rares cailloux de 5 cm à 20 cm de longueur qui ont résisté à l'altération. Le test à l'acide chlorhydrique concentré est négatif, signifiant l'absence de carbonates. Par endroits, des tâches oranges d'environ 30 cm de diamètre sont rencontrées, sans que la granulométrie soit différente. A d'autres endroits, des lentilles argileuses de couleur grise, de 10 cm à 30 cm de diamètre, sont présentes. L'arène granitique n'est pas structurée (aucune fissure apparente, aucune activité lombricienne), si ce n'est la présence rare de racines d'ajoncs d'environ 1 mm de diamètre.

#### **2.1.2.4. Caractéristiques physiques du sol**

---

Une des parois de la fosse pédologique a été quadrillée tous les 20 cm dans le sens vertical jusqu'à 120 cm de profondeur, et tous les 20 cm dans le sens horizontal sur 2 m de largeur. Sur chacune des mailles du quadrillage a été enfoncé un cylindre de 7 cm de diamètre et de 10 cm de profondeur. Puis le sol contenu dans le cylindre a été pesé à l'état humide, séché à 105 °C durant 72 h, puis pesé à nouveau. Ceci a permis d'en déduire la masse volumique apparente sèche, ainsi que la teneur en eau massique (figure 14).



En arène granitique, la masse volumique de plusieurs gros cailloux a été mesurée par déplacement volumique dans l'eau. La valeur ainsi obtenue ( $2,65 \text{ kg.dm}^{-3}$ ) est à la fois presque invariante (erreur standard inférieure à l'incertitude de la mesure) et est classiquement rencontrée pour les sols pauvres en matières organiques (Hillel, 1974, p.14 ; Skopp, 2000). Il a donc été décidé d'affecter cette masse volumique à l'ensemble de la phase solide de cette couche de sol. Connaissant la masse volumique du solide seul, la porosité peut être calculée grâce à l'équation 8.

$$\text{équation 8 : } \omega = 1 - \frac{\rho}{\rho_s}$$

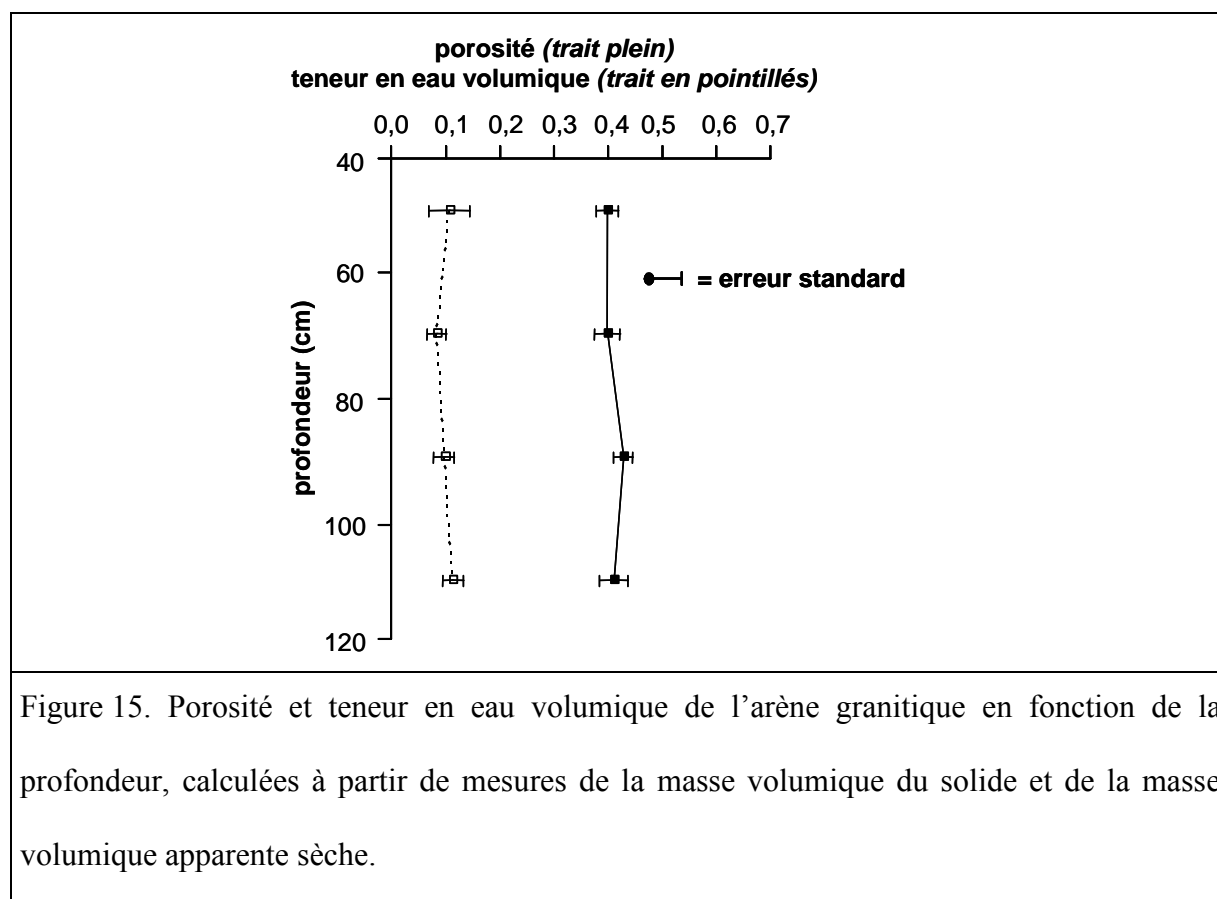
$\omega$  : porosité,  $\rho$  : masse volumique apparente sèche ( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $\rho_s$  : masse volumique du solide ( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Et la teneur en eau volumique (rapport entre le volume d'eau et le volume total) peut être déduite de l'équation 9.

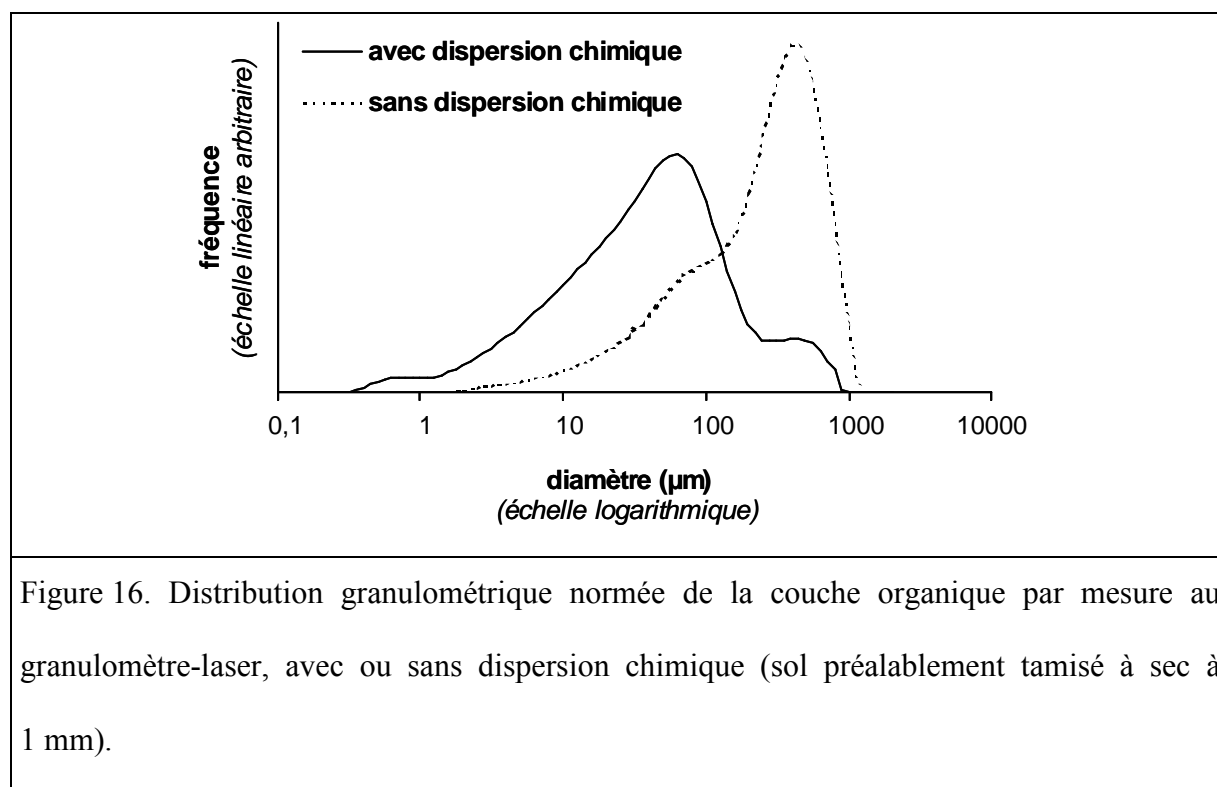
$$\text{équation 9 : } \theta = \frac{\rho}{\rho_w} \theta_m$$

$\theta$  : teneur en eau volumique,  $\theta_m$  : teneur en eau massique (rapport entre la masse d'eau et la masse totale),  $\rho$  : masse volumique apparente sèche ( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $\rho_w$  : masse volumique de l'eau ( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Les profils de porosité et de teneur en eau volumique (figure 15) de l'arène granitique ont été construits à partir des mesures de masse volumique apparente et de teneur en eau massique, et en utilisant l'équation 8 et l'équation 9.



Pour les deux couches, le sol a été tamisé à 1 mm puis agité durant 1 h dans l'eau ultra-pure d'une part et dans une solution dispersante ( $\text{Na}_3\text{PO}_3$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) d'autre part, afin de réaliser des mesures de distribution granulométrique (figure 16 et figure 17) au granulomètre à laser (Malvern Mastersizer 2000 V3.01, cuve HydroSmallVolume à agitation de 3500 tours par minute sans ultrasons). Le modèle optique utilisé (indice de réfraction : 1,52 ; indice d'absorption : 0,1 ; indice de réfraction de l'eau : 1,33) s'est avéré approprié (résidus < 2%).



La distribution granulométrique élémentaire de la couche organique issue du traitement avec dispersion chimique (figure 16) présente un pic secondaire autour de 1  $\mu\text{m}$ . Quant au pic principal situé autour de 50  $\mu\text{m}$ , il provient de la dispersion des agrégats qui ont été tamisés à 1 mm, comme l'indique la courbe issue du traitement sans dispersion chimique. Ce pic principal indique donc que les agrégats de 1 mm sont formés principalement de particules de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre modal. Mais ce pic provient d'une limitation artificielle de la taille des particules par tamisage et ne constitue donc pas un pic intrinsèque de la distribution granulométrique de ce sol.

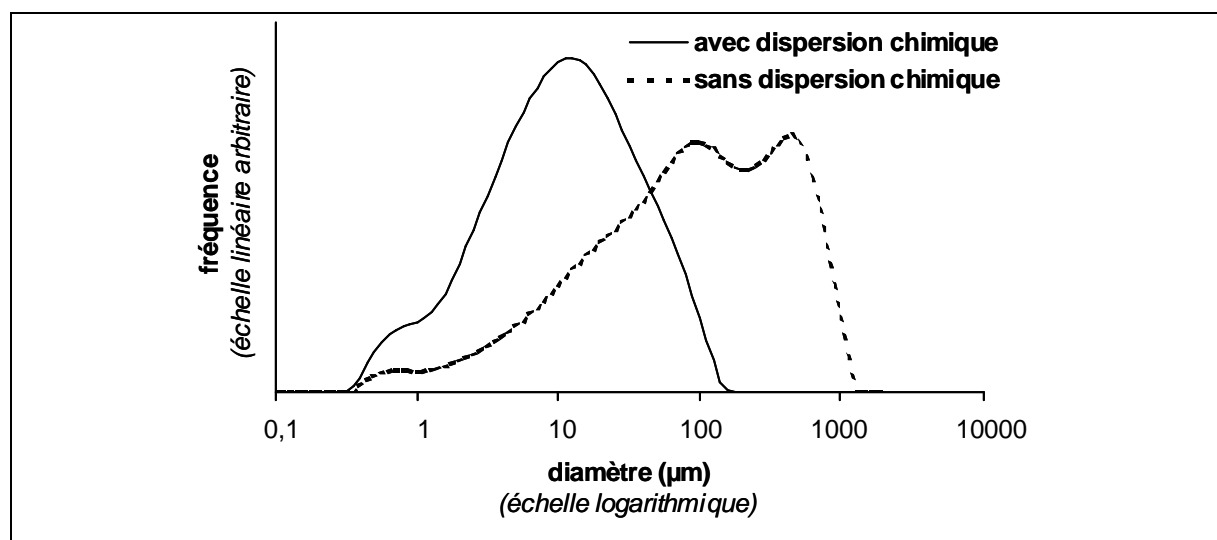
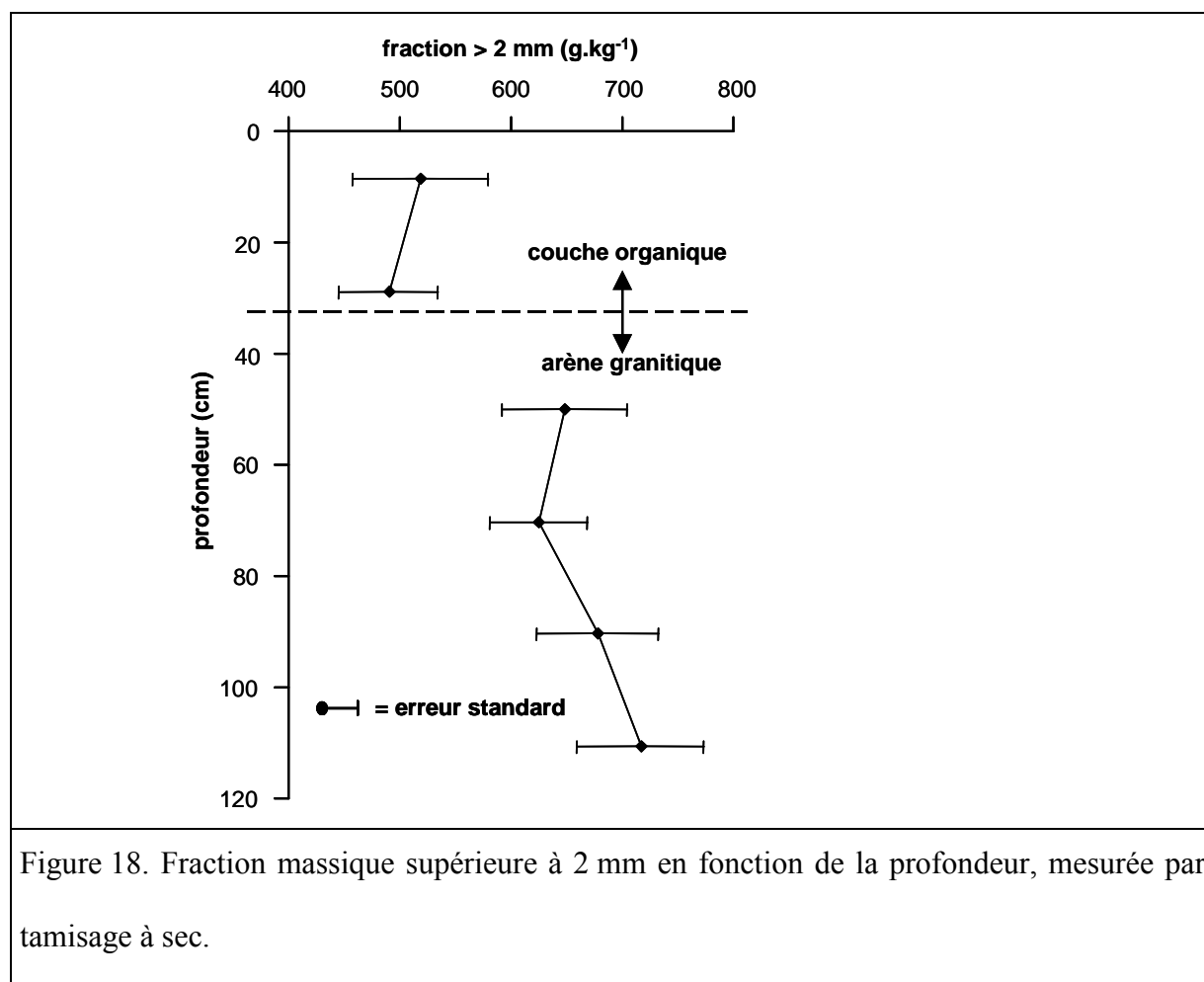


Figure 17. Distribution granulométrique normée de l'arène granitique par mesure au granulomètre-laser, avec ou sans dispersion chimique (sol préalablement tamisé à sec à 1 mm).

La distribution granulométrique élémentaire de l'arène granitique issue du traitement avec dispersion chimique (figure 17) présente un pic secondaire autour de 1  $\mu\text{m}$ . Quant au pic principal situé autour de 10  $\mu\text{m}$ , il provient de la dispersion des agrégats qui ont été tamisés à 1 mm, comme l'indique la courbe issue du traitement sans dispersion chimique. Ce pic principal indique donc que les agrégats de 1 mm sont formés principalement de particules de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre modal. Mais ce pic provient d'une limitation artificielle de la taille des particules par tamisage et ne constitue donc pas un pic intrinsèque de la distribution granulométrique de ce sol.

Le sol extrait de chaque cylindre a également été tamisé à 2 mm, ce qui a permis de connaître la proportion massique de cette fraction (figure 18).

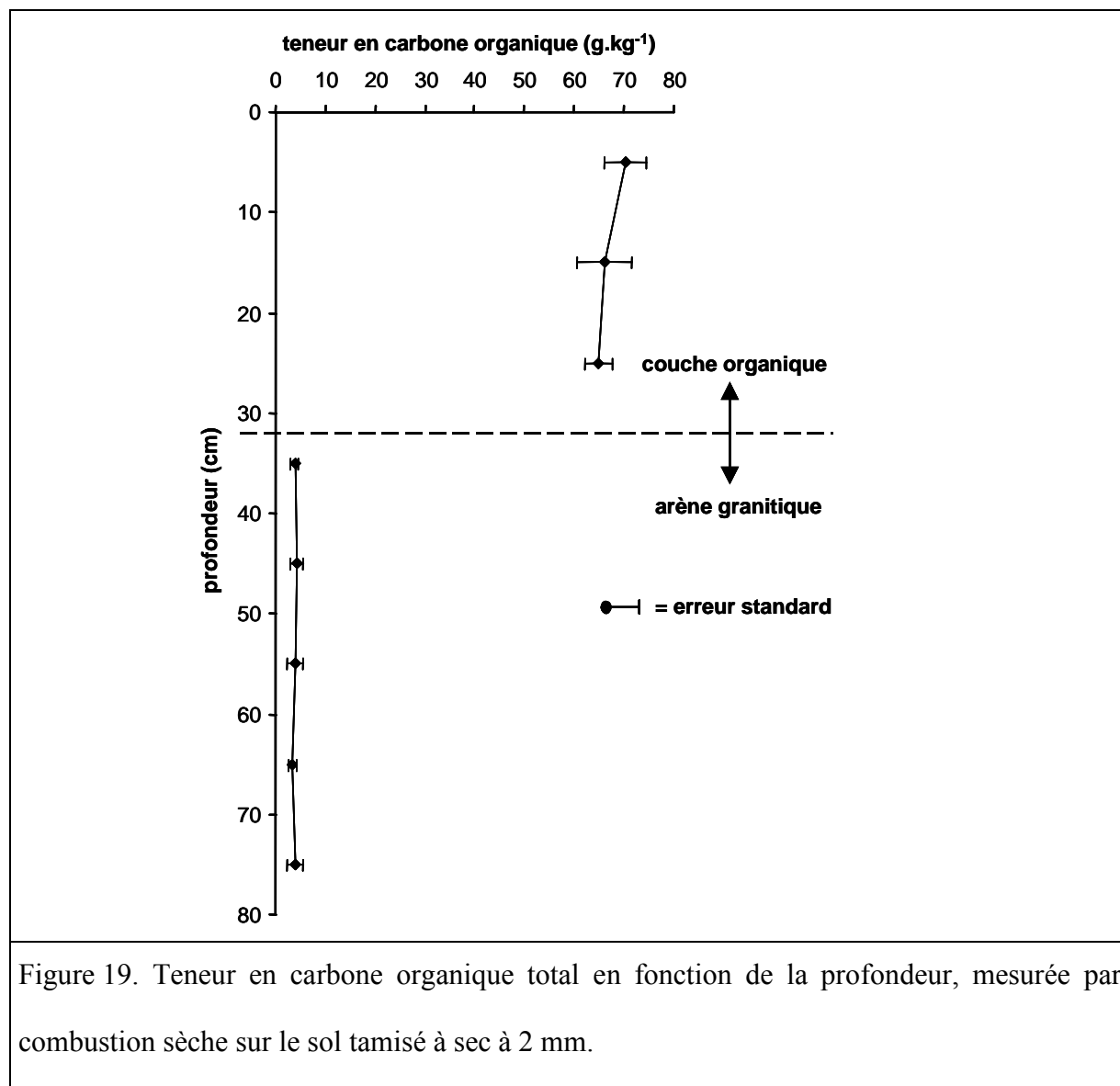


La fraction supérieure à 2 mm est majoritaire dans les deux couches. La fraction comprise entre 1 mm et 2 mm a également été mesurée sur un cylindre de sol choisi au hasard pour chacune des deux couches. Cette fraction représente 152 g.kg<sup>-1</sup> pour l'arène granitique et 80 g.kg<sup>-1</sup> pour la couche organique.

## 2.1.2.5. Caractéristiques chimiques du sol

Une autre paroi de la fosse pédologique a été quadrillée tous les 10 cm dans le sens vertical jusqu'à 80 cm de profondeur, et tous les 10 cm dans le sens horizontal sur 1 m de largeur. Sur chacune des mailles du quadrillage, 300 g de sol ont été prélevés, séchés à l'air

libre et tamisés à 2 mm pour mesurer le carbone organique total et le pH. La teneur en carbone organique total (figure 19) a été mesurée selon la norme NF-ISO 10694 (AFNOR, 1996) par combustion sèche (Shimadzu VCSN-SSM5000A étalonné au glucose).



La couche organique contient en moyenne 15 fois plus de carbone organique (66,1 g.kg<sup>-1</sup>, erreur standard : 4,3 g.kg<sup>-1</sup>) que l'arène granitique (3,8 g.kg<sup>-1</sup>, erreur standard : 1,3 g.kg<sup>-1</sup>), comme l'indique la figure 19. Ceci confirme les observations qualitatives à l'œil nu.

Le pH du sol (figure 20) a été mesuré selon la norme NF-ISO 10390 (AFNOR, 1996) : 20 g de sol sec de chaque prélèvement ont été mis en agitation dans 50 mL d'eau ultra-pure



durant 2 h. Ce rapport sol/solution de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ , imposé par la norme, a ensuite été retenu pour toutes les autres analyses chimiques qui sont présentées dans cette étude. Le pH de la suspension a ensuite été mesuré par potentiométrie avec une électrode au chlorure de potassium (KCl).

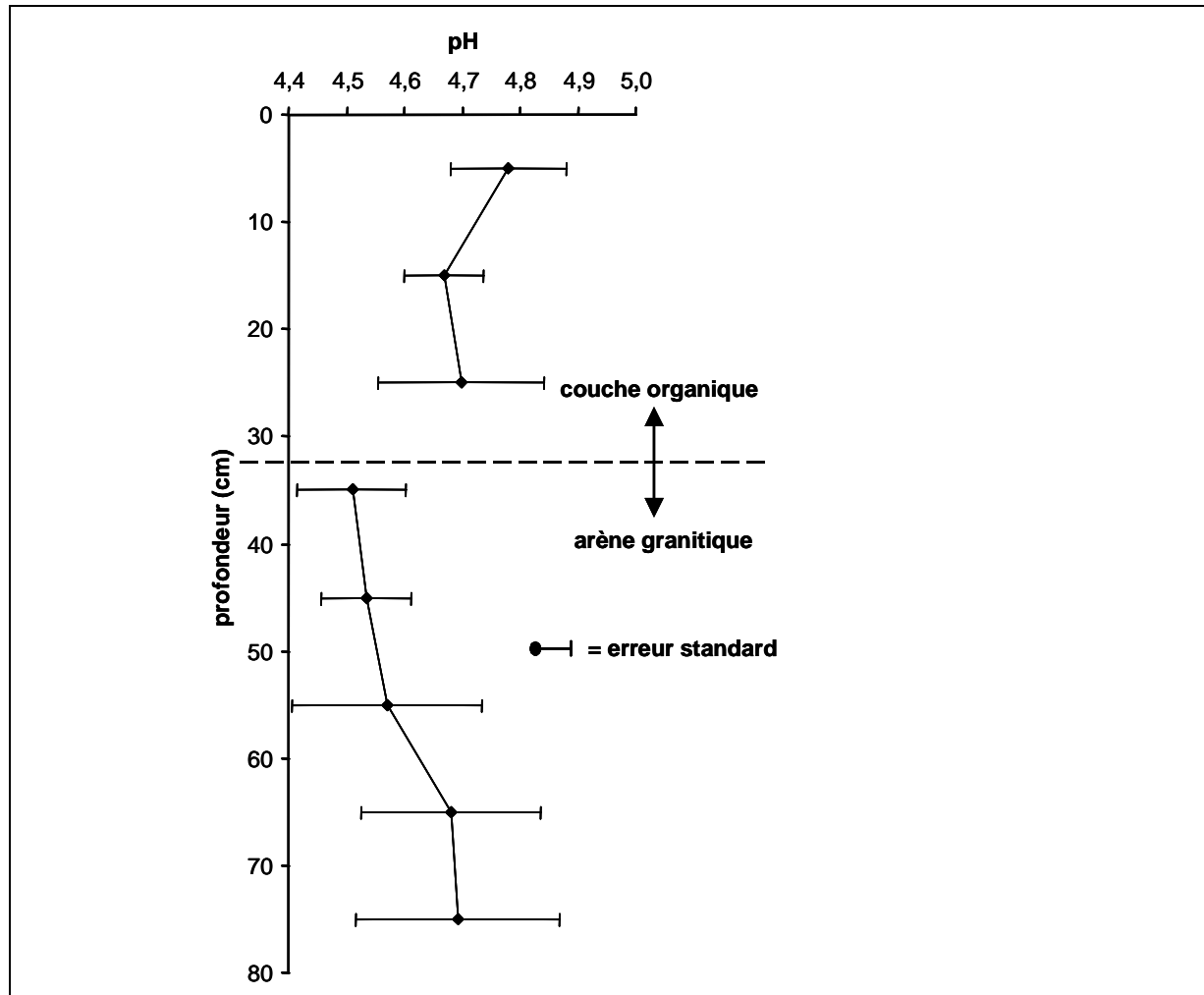


Figure 20. pH en fonction de la profondeur, mesuré par potentiométrie après mise en suspension du sol tamisé à sec à 2 mm dans l'eau ultra-pure avec un rapport sol/eau de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ .

Les deux couches de sol ont un pH d'environ 4,5, classiquement rencontré pour des matériaux siliceux altérés et non-carbonatés (ex. : Johnson, 2002 ; Bolan et al., 2003).

D'autres analyses ont été réalisées sur certains prélèvements choisis au hasard. Le strontium soluble et le cobalt soluble ont été dosés par ICP-MS (Hewlett-Packard 4500) après 2 h d'agitation dans l'eau ultra-pure avec le même rapport sol/solution de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ . Les concentrations en strontium soluble (arène granitique :  $2,41.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , erreur standard :  $3,5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  ; couche organique :  $1,47.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , erreur standard :  $1,3.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ainsi que les concentrations en cobalt soluble (arène granitique :  $2,0.10^{-8} \text{ mol.kg}^{-1}$ , erreur standard :  $9.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  ; couche organique :  $5,0.10^{-8} \text{ mol.kg}^{-1}$ , erreur standard :  $6.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont habituelles (Pais & Benton-Jones, 1997, p.7). Le strontium total et le cobalt total ont été dosés par ICP-MS (Hewlett-Packard 4500) après dissolution du solide dans l'acide fluorhydrique concentré à chaud. Tout comme les concentrations en solution, les teneurs en strontium total ( $1,551.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$  pour l'arène granitique et  $3,02.10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$  pour la couche organique) ainsi que les teneurs en cobalt total ( $9,9.10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$  pour l'arène granitique et  $9,6.10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$  pour la couche organique) sont habituelles (Pais & Benton-Jones, 1997, p.7). Pour l'arène granitique, plusieurs ions solubles ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{Br}^{-}$ ) ont été dosés par électrophorèse capillaire (Waters CIA) ou par chromatographie ionique (Dionex ED40) en utilisant le même protocole de mise en suspension du sol que pour le strontium et le cobalt. Les résultats, présentés dans le tableau 1, sont habituels pour ce type de sol. A partir de cette composition en ions solubles, une eau équilibrée artificielle a été produite (composition indiquée dans le tableau 1) afin de pouvoir conduire des expériences en flux (colonne de sol remanié et réacteur agité à flux ouvert) tout en minimisant la déstabilisation de la composition chimique du sol et en conservant une composition de l'eau représentative du terrain.

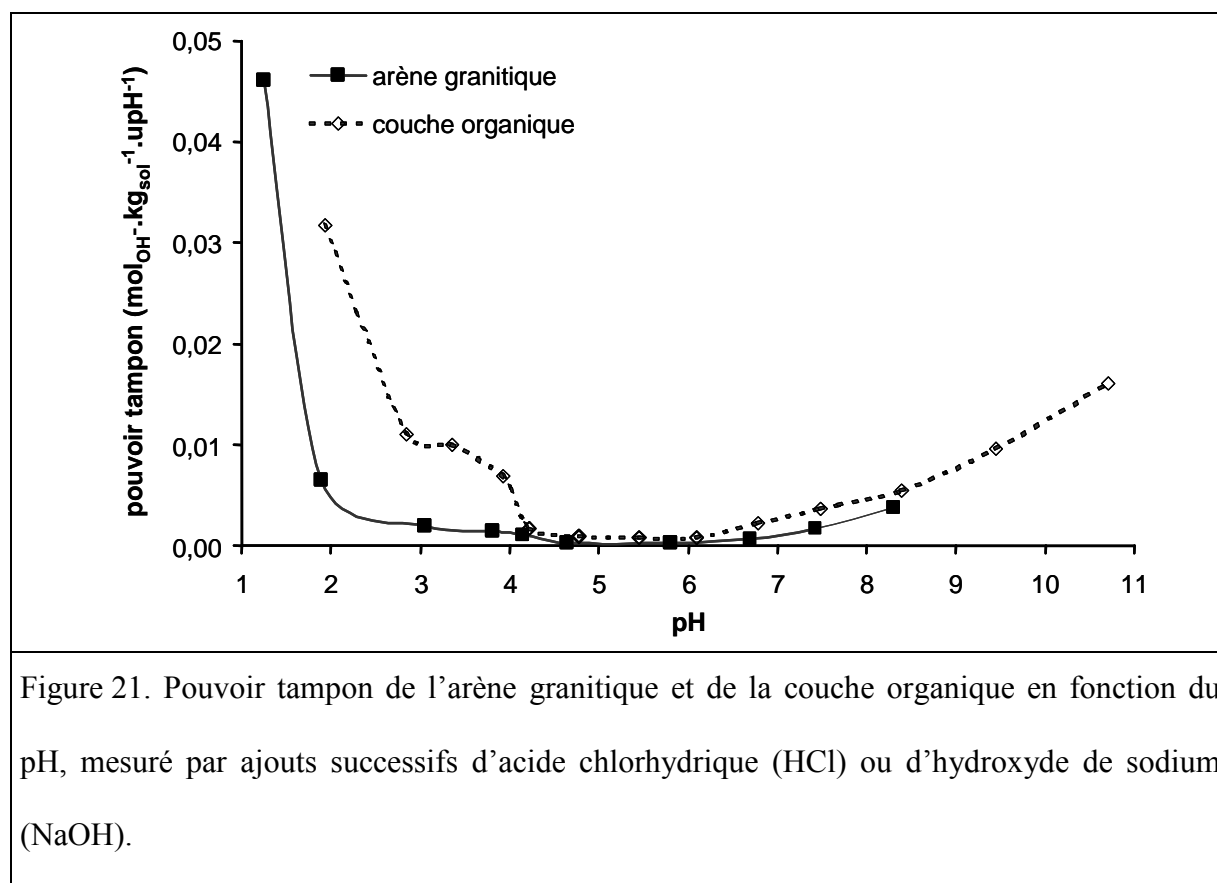
Tableau 1. Teneur en anions et en cations majeurs de l'eau équilibrée avec l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm ; comparée à la teneur en anions et en cations de l'eau artificiellement reconstituée (rapport sol/eau : 0,4 kg.L<sup>-1</sup>). Les cations ont été mesurés par électrophorèse capillaire. Les anions ont été mesurés par chromatographie ionique.

	Eau ultra-pure équilibrée avec l'arène granitique (mol.L <sup>-1</sup> )	Eau artificiellement reconstituée (mol.L <sup>-1</sup> )
K <sup>+</sup>	1,86.10 <sup>-4</sup>	1,88.10 <sup>-4</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1,80.10 <sup>-4</sup>	2,01.10 <sup>-4</sup>
Na <sup>+</sup>	3,87.10 <sup>-4</sup>	4,56.10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	1,9.10 <sup>-5</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,0.10 <sup>-5</sup>	pas d'ajout
Cl <sup>-</sup>	6,98.10 <sup>-4</sup>	1,06.10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-</sup>	indéetectable	pas d'ajout
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	indéetectable	pas d'ajout
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,3.10 <sup>-5</sup>	3,9.10 <sup>-5</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	indéetectable	pas d'ajout
Charge ionique totale	1,719.10 <sup>-3</sup>	2,217.10 <sup>-3</sup>
Balance ionique	+ 0,6%	- 2,4%

La capacité d'échange cationique a été mesurée selon la norme NFX 31-130-§4 (Orsiny & Rémy, 1976 ; AFNOR, 1996 ; Cieselski & Sterckeman, 1997), c'est-à-dire par déplacement des cations à la cobaltihexamine :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , suivi d'un dosage de la cobaltihexamine restante en solution par spectro-colorimétrie. Cette méthode présente l'avantage d'être non-tamponnée car l'ion cobaltihexamine ne modifie pas le pH et la force ionique ajoutée est peu élevée ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). En outre, la liaison cobalt-amine est suffisamment stable pour que l'ion ne perde jamais l'un de ses six ligands amines en milieu aqueux, ce qui l'empêche de former des complexes de sphère interne et le rend aspécifique (Charlet & Schlegel, 1999 ; Limousin & Tessier, 2007). Enfin, la capacité d'échange cationique mesurée par la cobaltihexamine conserve les propriétés d'additivité des capacités d'échange cationique de chaque phase solide (Bigorre et al., 2000), comme cela a été démontré pour les autres méthodes de mesure de la capacité d'échange cationique (ex. : Pratt, 1961 ; Helling et al., 1964 ; Wilding & Rutledge, 1966 ; Yuan et al., 1967 ; Wright & Foss, 1972). L'arène granitique possède une capacité d'échange cationique habituelle ( $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$ , erreur standard :  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$ ) pour ce type de sol minéral à granulométrie grossière (ex. : Turpault et al., 1996). En revanche, si on attribue au carbone organique une capacité d'échange cationique d'environ  $3 \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$  (Wilding & Rutledge, 1966 ; Wright & Foss, 1972 ; Parfitt et al., 1995 ; Curtin & Rostad, 1997 ; Bigorre et al., 2000), la couche organique possède une capacité d'échange cationique exceptionnellement basse ( $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$ , erreur standard :  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$ ). Ceci est peut-être dû au fait que les charges fonctionnelles des matières organiques sont majoritairement protonées au pH bas de ce sol, et que la cobaltihexamine déplace peu les protons.

Un titrage pH-métrique a été effectué sur 20 g de sol de chaque couche. Le pH a été mesuré après chaque ajout successif d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Un sel neutre : le chlorure de sodium (NaCl) a été ajouté à chaque étape

d'acidification ou d'alcalinisation pour maintenir une force ionique constante. Les courbes de titrage (figure 21) sont présentées sous la forme du pouvoir tampon (quantité de base ajoutée pour augmenter le pH d'une unité, ou quantité d'acide ajoutée pour diminuer le pH d'une unité) en fonction du pH, ce qui permet de localiser directement les zones de pH où le pouvoir tampon est le plus bas.



L'arène granitique est moins tamponnée que la couche organique à n'importe quel pH. Ceci est probablement à mettre en relation avec la différence de capacité d'échange cationique. Les deux couches de sol possèdent un pouvoir tampon minimal pour les pH compris entre 4,5 et 6,5. Cependant, le pouvoir tampon de la couche organique augmente plus que celui de l'arène granitique pour les pH inférieurs à 4,5 (valeur de pH des deux sols), probablement grâce à l'effet des groupes phénols et carboxyles des matières organiques (ex. : Bloom, 1979 ; Bloom & McBride, 1979 ; Baldock & Nelson, 2000).

## 2.2. MÉTHODES

---

Parmi les méthodes de caractérisation des transferts de contaminants réactifs dans les sols, on peut distinguer (i) celles qui permettent d'étudier exclusivement les interactions chimiques sol-contaminant en conditions simplifiées (tube à essai, réacteur agité à flux ouvert, colonne de sol remanié) ; et (ii) celles qui reproduisent l'espace poral du sol sur le terrain (lysimètre de sol non-remanié, traçages et infiltrométrie sur le terrain), permettant alors d'étudier le comportement de l'eau et des traceurs inertes mais aussi de réaliser des traçages de contaminant en conditions hydrodynamiques représentatives du terrain.

### 2.2.1. Le tube à essai

---

Le tube à essai est l'instrument le plus simple pour mesurer l'adsorption des contaminants sur les sols. Le principe consiste à mélanger une masse de sol avec un volume de solution de concentration connue. Puis, la suspension est agitée durant un temps précis à température constante. Enfin, cette suspension est centrifugée et filtrée pour récupérer le surnageant. La concentration de contaminant restant en solution permet de calculer la quantité de contaminant adsorbé par le sol selon l'équation 10.

$$\text{équation 10 : } Q = \frac{V}{m}(C_0 - C) + Q_0$$

$C$  : concentration de contaminant restant en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $C_0$  : concentration de contaminant initialement présent en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $Q$  : concentration de contaminant adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $Q_0$  : concentration de contaminant initialement adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $V$  : volume de solution (L),  $m$  : masse de sol (kg).

Il est fréquent de considérer que  $Q_0$  est négligeable. La courbe décrivant  $Q$  en fonction de  $C$  est appelée « isotherme d'adsorption » si elle a été construite à partir de mesure d'adsorption ou « isotherme de désorption » si elle a été construite à partir de mesures de désorption. A l'équilibre thermodynamique, les isothermes d'adsorption et de désorption sont confondues (Limousin et al., 2007). Le rapport entre la concentration de contaminant retenu sur la phase solide  $Q$  et la concentration de contaminant restant en solution  $C$  est appelé « coefficient de partage », ou encore « coefficient de distribution » (équation 11).

$$\text{équation 11 : } Kd = \frac{Q}{C}$$

$Kd$  : coefficient de partage sol/solution du contaminant ( $\text{L.kg}^{-1}$ ),  $Q$  : concentration de contaminant adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $C$  : concentration de contaminant restant en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

Le tube à essai présente l'avantage majeur de son inégalable simplicité. Mais les inconvénients sont nombreux. Concernant les limites pratiques, l'étude de la désorption implique des centrifugations et des rinçages successifs, et ne peut donc pas être étudiée en continu. En outre, l'agitation sur une longue durée entraîne souvent des réactions indésirables telles que la destruction de particules (Sposito, 1984, p.113), ce qui empêche l'étude des cinétiques lentes. Mais surtout, les conditions initiales ne sont pas contrôlées. Concernant les limites de représentativité, le rapport solide/solution ne peut excéder environ  $1 \text{ kg.L}^{-1}$ , ce qui reste inférieur au rapport solide/solution des sols. Théoriquement, ce rapport ne devrait pas influencer la proportion de contaminant adsorbé, et c'est ce qui est généralement observé. Cependant, de nombreux auteurs ont remarqué une dépendance non-linéaire de l'adsorption en fonction du rapport solide/solution. Malgré quelques études contradictoires (Koss & Kim, 1990), la plupart des auteurs ont observé que la proportion de contaminant adsorbé décroît

quand ce rapport augmente (ex : Aston & Duursma, 1973 ; Di Toro & Horzempa, 1982 ; Tan & Teo, 1987 ; Boesten & Van der Pas, 1988). Ce phénomène est appelé « l'effet solide ». La raison invoquée est l'encombrement stérique et l'agrégation des particules qui empêcherait un accès optimal du contaminant à tous les sites d'adsorption (Voice et al., 1983 ; Di Toro et al., 1986 ; Celorie et al., 1989). Le rapport sol/solution souvent préconisé est de  $0,25 \text{ kg.L}^{-1}$  à  $0,5 \text{ kg.L}^{-1}$  (Porro et al., 2000). De plus, pour les contaminants fortement adsorbés, ces rapports sol/solution sont parfois trop élevés pour pouvoir détecter une trace de contaminant restant en solution. Par conséquent, il est difficile de choisir un rapport solide/solution adéquat. Mais la principale limite de représentativité du tube à essai est l'absence de flux. Les substances désorbées restent donc en compétition avec les substances adsorbées, alors qu'elles sont susceptibles d'être évacuées dans les systèmes ouverts que sont les milieux poreux naturels traversés par des flux de solution. La quantité de contaminant adsorbé devrait donc être plus grande dans des conditions de flux ouvert qu'en tube à essai (Akrotanakul et al., 1983 ; Miller et al., 1989b ; Porro et al., 2000 ; Gabriel et al., 1998). Mais la majorité des auteurs ont obtenu le résultat inverse (ex. : Boekold & Van der Zee, 1992 ; Grolimund et al., 1995 ; Bajracharya et al., 1996). Les raisons invoquées sont principalement (i) la présence d'eau immobile en colonne de sol qui agit comme barrière cinétique (Nkedi-Kizza et al., 1985 ; Maraqa et al., 1997 ; Plassard et al., 2000), (ii) la différence de rapport sol/solution entre le tube à essai et la colonne de sol (O'Connor & Connolly, 1980 ; Voice et al., 1983 ; Di Toro, 1985), et enfin (iii) la difficulté d'atteindre l'équilibre thermodynamique local pour les méthodes en flux lorsque le temps de contact moyen est inférieur au temps moyen d'adsorption (Bilkert & Rao, 1985 ; Brusseau et al., 1991 ; Maraqa et al., 1998 ; Thomsen et al., 1999 ; Altfelder et al., 2001). Maraqa (2001) a étudié l'adsorption d'un composé organique en tube à essai ainsi qu'en colonne à flux ouvert ou à recirculation fermée (la solution en sortie de colonne est réinjectée en entrée). Les résultats en tube à essai sont semblables à ceux obtenus en colonne à



recirculation fermée, alors que l'adsorption en colonne à flux ouvert est bien plus élevée. Ceci tendrait à démontrer que les différences entre colonne de sol et tube à essai peuvent ne pas être dues à la différence de rapport solide/solution mais au fait que la colonne de sol est généralement utilisée en système ouvert. En conclusion, le tube à essai reste une méthode préliminaire incontournable dont les résultats sont souvent cohérents avec ceux obtenus par des méthodes en flux ouvert (ex. : Bond & Phillips, 1990 ; MacIntyre et al., 1991). Néanmoins, l'étude des adsorptions et désorptions de contaminants dans les milieux poreux naturels exige des expériences complémentaires en conditions plus représentatives que le tube à essai.

### **2.2.2. Le réacteur agité à flux ouvert**

---

Ce système a été conçu sur le modèle du réservoir mélangeur à flux continu utilisé en génie des procédés (Carski & Sparks, 1985 ; Rimstidt & Dove, 1986 ; Randle & Hartmann, 1987 ; Miller et al., 1989a ; Schnabel & Fitting, 1989 ; Seyfried et al., 1989 ; Sparks, 1989 ; Zhang & Sparks, 1993). Le principe consiste à injecter un créneau de contaminant réactif à travers un réacteur contenant un rapport sol/solution connu, puis à suivre la concentration en sortie. La courbe de percée du contaminant est comparée à celle d'un traceur inerte. Pour un réacteur parfaitement agité, la composition de la solution dans le réacteur est supposée homogène et égale à la composition de la solution en sortie. La courbe de percée d'un traceur inerte injecté selon un créneau allant de  $C = 0$  à  $C = C_0$  à l'instant  $t = t_0$  respecte l'équation 12 (Denbigh, 1944 ; Villiermaux, 1993).

$$\text{équation 12 : } C = C_0 \left( 1 - \exp \left( \frac{-F}{V_0} (t - t_0) \right) \right)$$

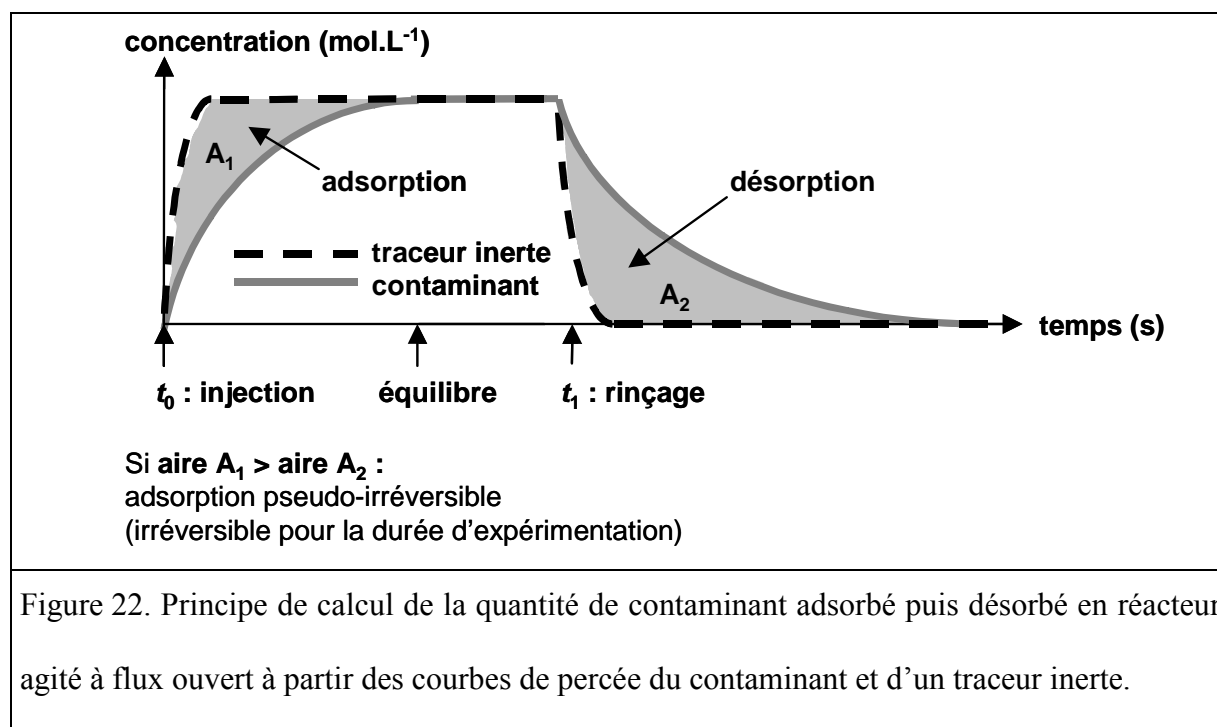
$C$  : concentration à la sortie du réacteur ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $C_0$  : concentration d'injection ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  
 $\exp$  : fonction exponentielle,  $F$  : débit ( $\text{L.s}^{-1}$ ),  $V_0$  : volume de solution à l'intérieur du réacteur  
(L),  $t$  : temps (s),  $t_0$  : instant du début de l'injection du traceur (s).

Le rapport  $V_0 / F$  est égal au temps de séjour moyen du traceur inerte dans le réacteur. Pour l'étape de désorption (concentration ramenée instantanément de  $C = C_0$  à  $C = 0$  au moment  $t = t_1$ ), la courbe de percée obéit à l'équation 13 (Denbigh, 1944 ; Villiermaux, 1993).

$$\text{équation 13 : } C = C_0 \exp \left( \frac{-F}{V_0} (t - t_1) \right)$$

$t_1$  : instant d'arrêt d'injection du traceur (s).

La superposition de la courbe expérimentale de percée d'un traceur inerte avec les équations précédentes permet de confirmer l'hypothèse de mélange parfait. Pour un contaminant réactif, la courbe de percée s'éloigne de celle du traceur inerte, et la quantité de contaminant adsorbé (respectivement : désorbé) est proportionnelle à l'aire séparant les courbes de percée du traceur inerte et du contaminant (figure 22).



Le rapport entre l'aire ainsi obtenue pour l'étape de désorption et celle obtenue pour l'étape d'adsorption fournit la proportion de contaminant adsorbé de façon pseudo-irréversible (qui est resté adsorbé sur le sol durant l'expérience). La modélisation d'une courbe de percée d'un contaminant réactif nécessite le couplage d'un modèle chimique avec le modèle de transfert décrit par l'équation 12 et par l'équation 13. Lorsque l'isotherme d'adsorption n'est pas linéaire, ce couplage mathématique est complexe et il n'existe généralement pas de solution analytique. Cependant, des règles simples peuvent permettre une interprétation qualitative : (i) si deux courbes de percée adimensionnalisées ( $C / C_0$  en fonction de  $V / V_0$ ), réalisées chacune à deux concentrations différentes, ne sont pas superposées, alors l'isotherme d'adsorption n'est pas linéaire entre ces deux concentrations, et (ii) si deux courbes de percée adimensionnalisées, l'une obtenue avec un temps de séjour court et l'autre avec un temps de séjour long du traceur inerte, ne sont pas superposées, alors le temps réactionnel d'adsorption (ou de désorption) doit être pris en compte car il est supérieur ou équivalent au temps de séjour court du traceur inerte.

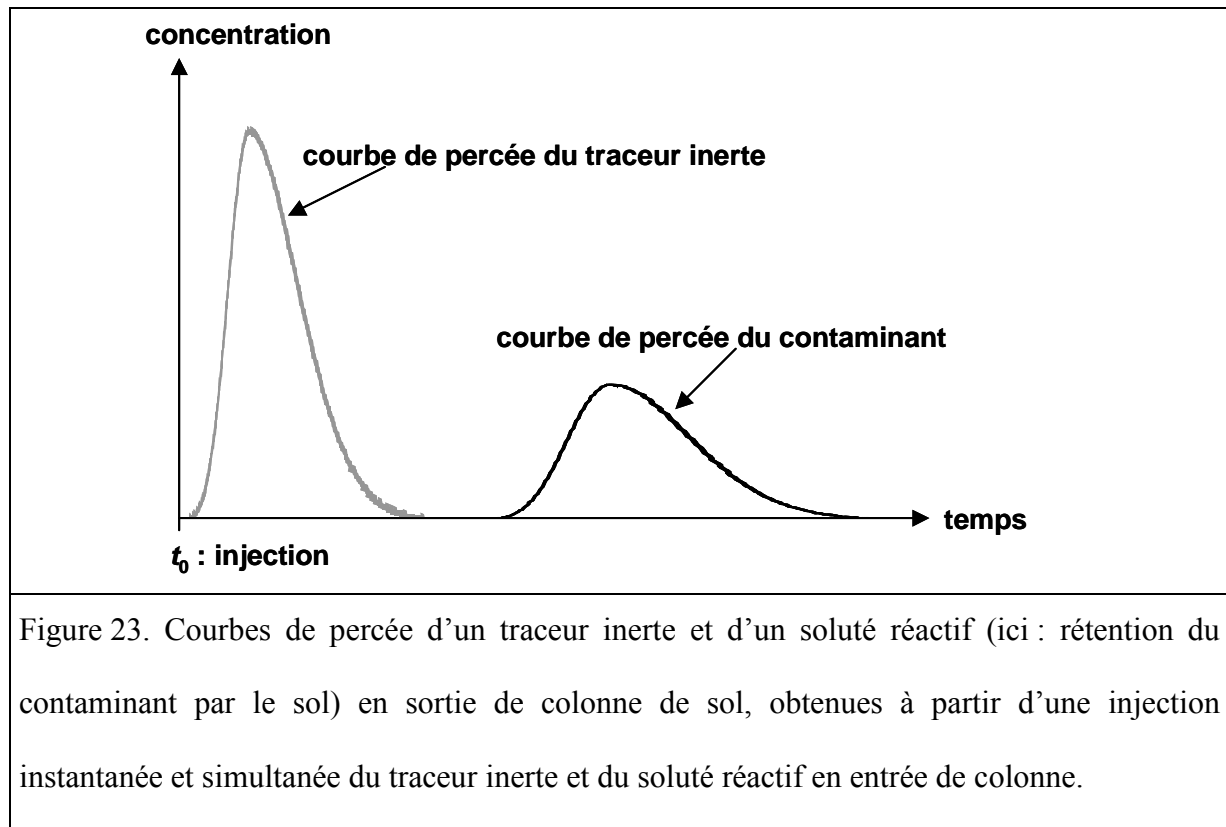
Le réacteur agité à flux ouvert présente l'avantage de pouvoir suivre la concentration en continu. Et le réglage du débit permet de choisir un temps de contact sol-contaminant inférieur, supérieur ou égal au temps nécessaire pour que se produisent les réactions d'adsorption ou de désorption (Bar-Tal et al., 1990 ; Eick et al., 1990 ; Nagy & Lagasa, 1992 ; Van Cappellen & Qiu, 1997a,b ; Martin-Garin et al., 2003). Ce système est donc mieux adapté que le tube à essai à l'étude des cinétiques d'adsorption et de désorption (Grolimund et al., 1995 ; Martin-Garin et al., 2003 ; Szenknect et al., 2005a,b) et a fourni des résultats en accord avec ceux obtenus en colonne de sol remanié pour le cas de l'adsorption du strontium en sol sableux (Szenknect et al., 2005a). Les principaux inconvénients rencontrés pour les premiers types de réacteurs étaient le colmatage des filtres qui empêche des expériences de longue durée, et l'emploi d'un barreau magnétique mélangeur à l'intérieur de la cellule qui provoque une destruction progressive des particules (Deitsch & Smith, 1995 ; Pignatello, 2000). Ces deux problèmes peuvent être résolus en inversant alternativement le sens de circulation dans le réacteur sans inverser le sens général du circuit (Heyse et al., 1997 ; Barthès et al., 2004), et en remplaçant l'agitation à barreau magnétique par une agitation externe de l'ensemble du réacteur (Furrer et al., 1993 ; Zysset & Schindler, 1996).

### **2.2.3. La colonne de sol remanié et tamisé**

---

Du sol tamisé à 2 mm est compacté de façon homogène à l'intérieur d'une colonne de chromatographie. La longueur de la colonne (de l'ordre de 20 cm) est au moins 10 fois plus grande que le diamètre, ce qui permet de supposer que l'écoulement est unidimensionnel. L'air contenu dans les pores est ensuite chassé par du protoxyde d'azote car ce gaz est plus soluble que l'air dans l'eau. Ainsi, les bulles de gaz qui se trouveraient piégées lors du remplissage progressif par une solution aqueuse sont dissoutes, ce qui permet un remplissage total de l'espace poral. Une fois remplie, la colonne est parcourue par un flux constant d'eau

artificielle équilibrée (composition indiquée dans le tableau 1, paragraphe 2.1.2.6., p.82) afin de minimiser la perturbation de l'équilibre chimique du sol. Au temps  $t_0$ , un composé chimique est injecté de façon instantanée. Si ce composé est un traceur inerte, il subit uniquement les mécanismes d'advection et de dispersion (paragraphe 1.2.1.2., p.40). Sa courbe de percée en sortie de colonne est donc caractéristique du comportement hydrodynamique de la colonne de sol, ce qui permet de la comparer avec la courbe de percée d'un contaminant réactif (figure 23) afin d'appréhender la chimie des interactions sol-contaminant (Gaudet & Vauclin, 2005).



Le moment temporel absolu d'ordre 0 de la concentration est défini selon l'équation 14.

$$\text{équation 14 : } T_0^C = \int_0^{+\infty} C dt$$

$T_0^C$  : moment temporel absolu d'ordre 0 de la concentration (mol.L<sup>-1</sup>.s),  $C$  : concentration (mol.L<sup>-1</sup>),  $t$  : temps (s).

Pour un soluté dont la quantité injectée est conservée, le moment temporel absolu d'ordre 0 de la concentration permet de connaître le bilan de masse, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de soluté restituée en sortie de colonne et la quantité injectée (équation 15).

$$\text{équation 15 : } BM = F \frac{T_0^C}{C_0 V_i}$$

$BM$  : bilan de masse,  $F$  : débit (L.s<sup>-1</sup>),  $C_0$  : concentration injectée (mol.L<sup>-1</sup>),  $V_i$  : volume de solution de traçage injectée (L).

Dans le cas d'une injection instantanée, le moment temporel centré réduit d'ordre 1 de la concentration (équation 16) est égal au temps de séjour moyen du soluté dans la colonne.

$$\text{équation 16 : } T_1^C = \frac{\int_0^{+\infty} (t - t_0) C dt}{\int_0^{+\infty} C dt}$$

$T_1^C$  : moment temporel centré réduit d'ordre 1 de la concentration (s),  $C$  : concentration (mol.L<sup>-1</sup>),  $t$  : temps (s).

Si les bilans de masse des courbes de percée du traceur inerte et du contaminant réactif sont tous deux proches de 100%, les temps de séjour moyens peuvent être comparés pour en déduire un facteur de retard (équation 17) caractéristique de la rétention du contaminant par le sol (Szenknect, 2003, Gaudet & Vauclin, 2005).

$$\text{équation 17 : } R = \frac{T_1^C \text{ contaminant}}{T_1^C \text{ traceur inerte}}$$

$R$  : facteur de retard du contaminant par rapport au traceur inerte (rapport entre la vitesse de transfert du traceur inerte et celle du contaminant),  $T_1^C \text{ contaminant}$  : moment temporel centré réduit d'ordre 1 de la concentration du contaminant (s),  $T_1^C \text{ traceur inerte}$  : moment temporel centré réduit d'ordre 1 de la concentration du traceur inerte (s).

Dans le cas d'un contaminant présentant une isotherme d'adsorption linéaire et dont les équilibres d'adsorption et de désorption peuvent être considérés comme instantanés par rapport au temps de transfert du traceur inerte, l'expression du facteur de retard (équation 18) est indépendante de la concentration et permet de déduire le coefficient de partage sol/solution du contaminant (équation 11, paragraphe 2.2.1., p.86).

$$\text{équation 18 : } R = 1 + \frac{\rho}{\theta} Kd$$

$R$  : facteur de retard du contaminant par rapport au traceur inerte,  $\rho$  : masse volumique apparente sèche du milieu ( $\text{kg.dm}^{-3}$ ),  $\theta$  : teneur en eau volumique du milieu,  $Kd$  : coefficient de partage sol/solution du contaminant ( $\text{L.kg}^{-1}$ ).

Dans les autres cas (isotherme non-linéaire ou présence de cinétiques réactionnelles), un modèle couplant le transfert et les interactions chimiques doit être appliqué pour obtenir les paramètres de rétention du contaminant. Comme pour le réacteur agité à flux ouvert, le débit peut être ajusté de façon à étudier les cinétiques d'adsorption et de désorption.

En conclusion, la colonne de sol remanié et tamisé ne permet pas de connaître les caractéristiques hydrodynamiques du terrain car elle ne conserve ni la granulométrie, ni la structure, ni les conditions hydriques du sol sur le terrain. Cependant, elle permet d'étudier les interactions chimiques sol-contaminant en conditions hydrodynamiques et avec un rapport sol/solution proche de celui rencontré sur le terrain. Mais contrairement au réacteur agité à flux ouvert, les caractéristiques hydrodynamiques sont intrinsèquement liées à la colonne de sol, et doivent être préalablement établies afin de pouvoir caractériser les interactions chimiques à partir de la courbe de percée du contaminant (Gaudet & Vaucelin, 2005 ; Limousin et al., 2007).

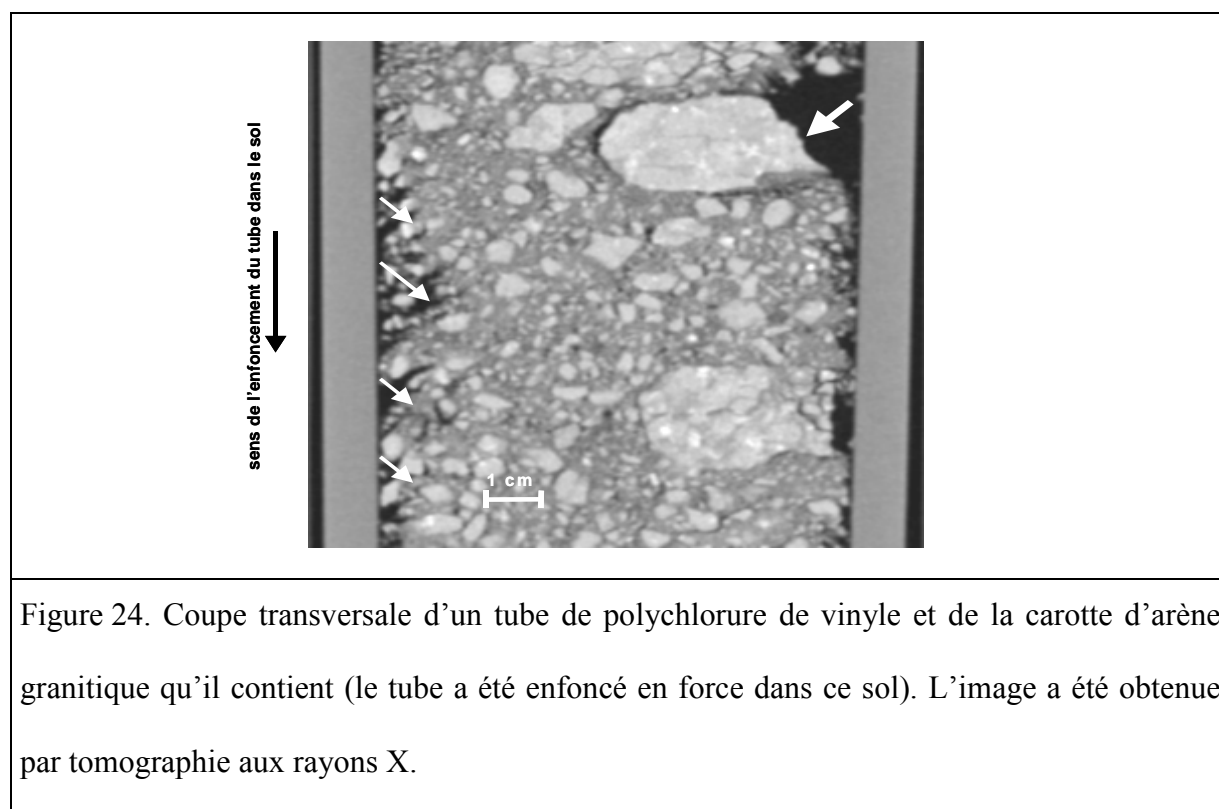
#### **2.2.4. Le lysimètre de sol non-remanié**

---

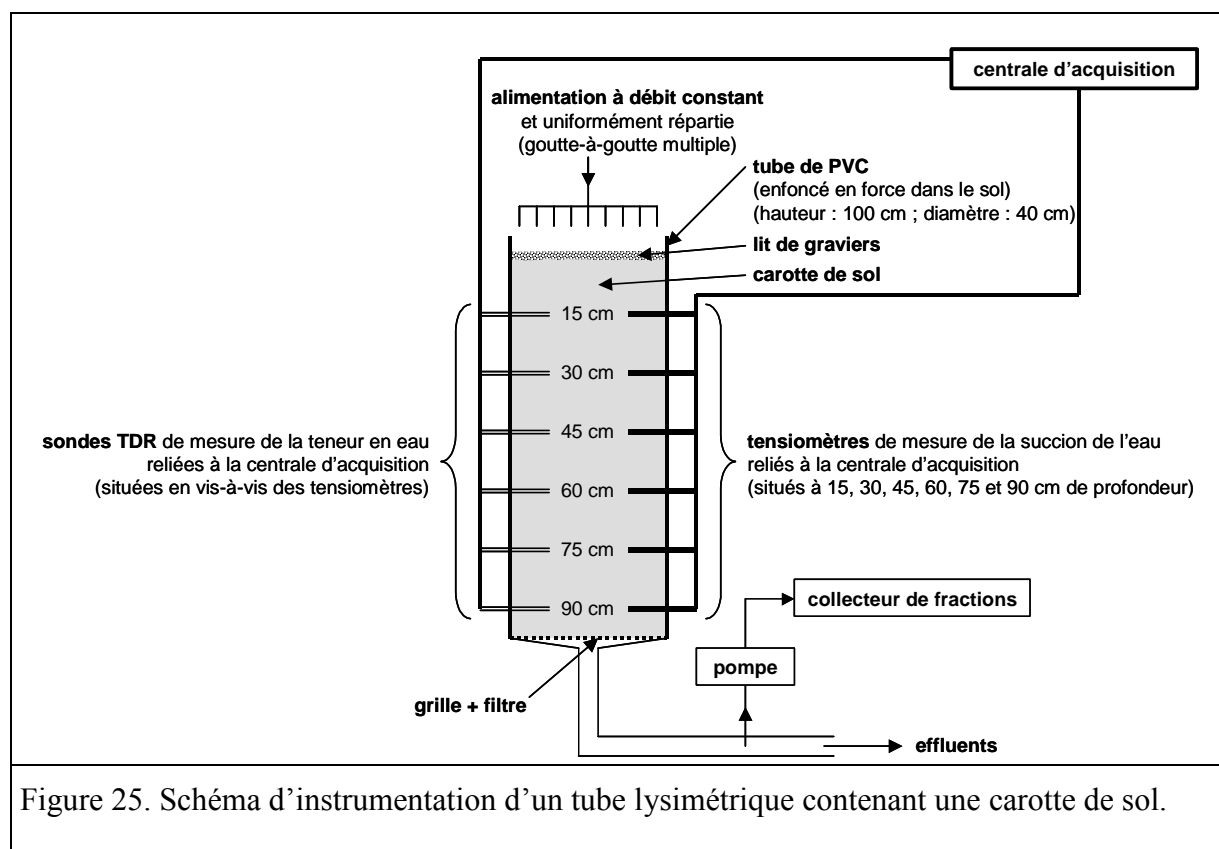
Un lysimètre est un volume de sol de grande dimension instrumenté pour subir des expériences en flux. Dans cette étude, deux lysimètres ont été prélevés dans l'arène granitique par enfoncement vertical d'un tube en polychlorure de vinyle de 40 cm de diamètre et de 1 m de hauteur. Cette opération a été effectuée à l'aide d'une pelle mécanique. Le plus grand soin a été apporté pour que l'enfoncement du tube soit vertical. Ce mode de prélèvement de sol non-remanié a déjà été pratiqué (Abu-Hamdeh & Al-Jalil, 1999 ; Schoen et al., 1999 ; Rousseau et al., 2004). Il présente l'inconvénient de perturber la structure du sol sur les bords à cause des frottements entre le tube et le sol. Ces perturbations sont de deux types : le premier concerne un tassement global de la carotte de sol, aisément mesurable par la réduction de la hauteur de la carotte de sol après enfoncement. Ici, ce tassement a représenté



2% de réduction de la hauteur, ce qui a été considéré comme acceptable. Le deuxième type de perturbations, plus localisé, est lié au mouvement des cailloux lorsque la tranche du tube les pousse vers le bas. Afin de connaître l'étendue de ces perturbations, des carottes de sol de plus petite dimension (10 cm de diamètre et 70 cm de profondeur) ont été prélevées de la même façon, puis tomographiées aux rayons X grâce à un scanner médical (Philips Medical Systems MX8000 à quatre détecteurs, réglé à 120 kV et 170 mAs, avec reconstruction de l'image par le logiciel AccuImage Diagnostics MXLiteView). Les images montrent que la perturbation est liée à la taille et à la forme des cailloux en contact avec le tube. La figure 24 montre que la structure de l'arène granitique est perturbée sur 2 cm à 3 cm de largeur, ce qui représente un volume non-négligeable de sol. Il est donc important que les traçages dans ces colonnes de sol soient réalisés en conditions non-saturées, afin que l'interstice présent entre la paroi du tube et le sol ne soit pas rempli d'eau pour ne pas donner lieu à des circulations préférentielles artificiellement créées par la méthode de prélèvement.



Deux tubes de 40 cm de diamètre, prélevés suivant le protocole précédemment décrit, ont ensuite été ramenés en laboratoire pour être instrumentés (figure 25).



En amont a été installé un dispositif de simulation de pluie délivrant un débit constant réparti par neuf goutteurs afin que la surface du sol soit alimentée de façon homogène. Cette homogénéité spatiale est conservée tant que le débit reste supérieur à  $2 \text{ L.h}^{-1}$ , ce qui correspond à un flux de  $1,56.10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$  pour la section de tube utilisée (40 cm). Ce flux est nettement supérieur à l'intensité moyenne de pluie en climat tempéré, et est donc peu représentatif des conditions de terrain sur une longue durée, bien qu'il puisse être atteint ponctuellement lors d'épisodes pluvieux intenses. En aval, le sol repose sur une grille et un filtre qui permettait de collecter la solution d'évacuation par un tuyau relié à un préleveur de fractions. Enfin, le tube a été instrumenté par six couples de sondes TDR de mesure de la teneur en eau volumique (Campbell CS616) et de tensiomètres (SDEC SKT850T, diamètre de 25 mm). Les profondeurs de chaque couple TDR-tensiomètre sont de 15 cm, 30 cm, 45 cm,

60 cm, 75 cm et 90 cm à partir de la surface du sol. Ces capteurs de teneur en eau volumique et de succion de l'eau sont reliés à une centrale d'acquisition enregistrant les données en continu. Les sondes TDR ont été étalonnées en les plaçant dans un bac contenant le même sol avec la même porosité, préalablement mélangé de façon homogène avec une quantité d'eau connue. L'opération d'étalonnage a été répétée avec trois teneurs en eau différentes de 0,16, 0,25 et 0,42 (saturation) pour une même porosité de 0,42, semblable à la porosité moyenne de 0,44 mesurée sur le terrain (figure 15, paragraphe 2.1.2.4., p.75), et les différentes sondes ont fourni la même courbe d'étalonnage (figure 26).

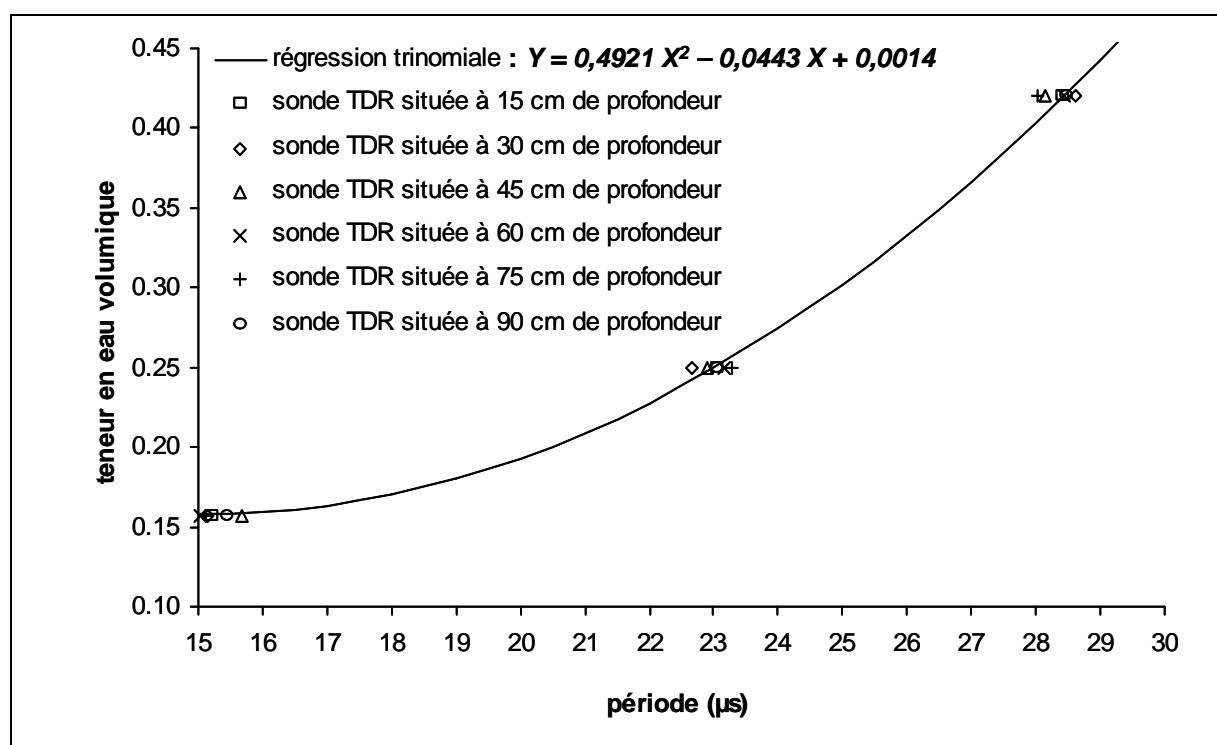


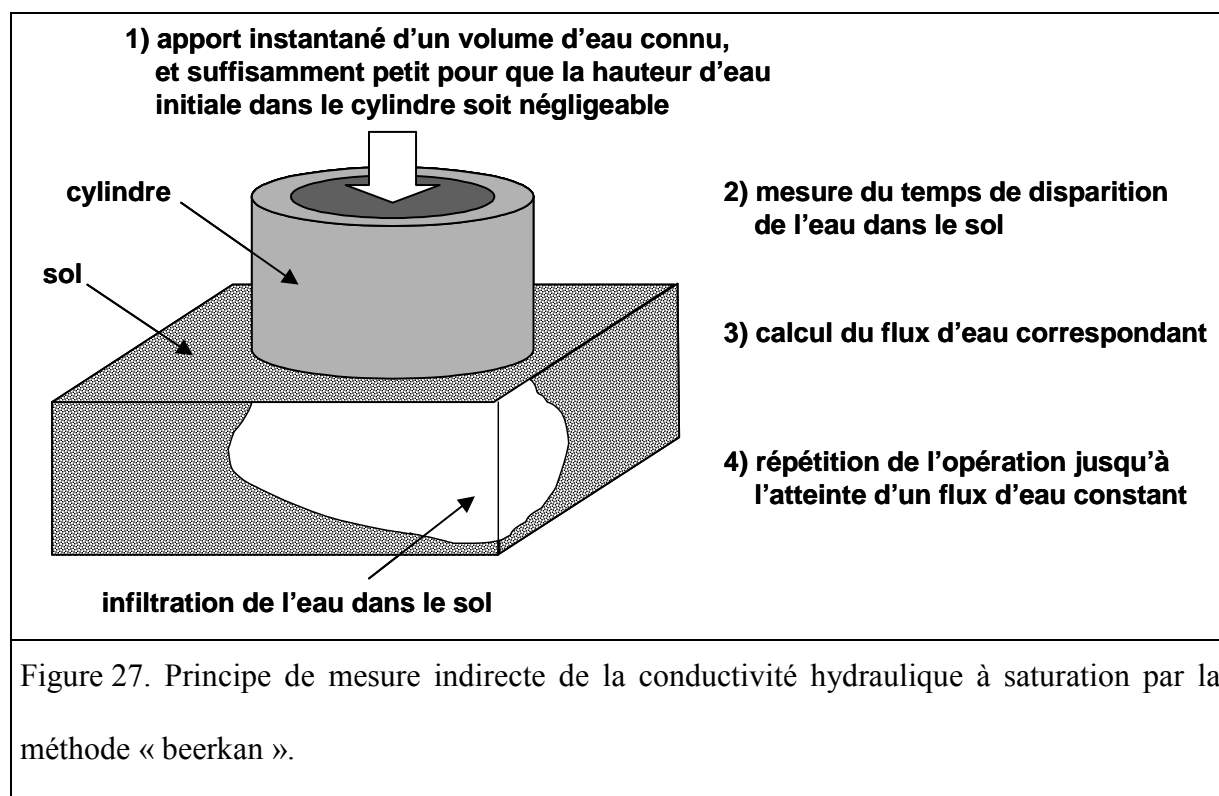
Figure 26. Données d'étalonnage des sondes TDR à partir de mesures effectuées dans un bac contenant de l'arène granitique non-tamisée de porosité 0,42 et pour trois teneurs en eau volumiques (0,16, 0,25 et 0,42). La régression a été réalisée par la méthode des moindres carrés sur les valeurs moyennes. (*IMPORTANT : après la rédaction de ce document, des problèmes de fiabilité des sondes TDR ont été détectés : les valeurs peuvent être comparées entre elles mais ne fournissent peut-être pas la valeur absolue réelle de teneur en eau volumique*)

Ainsi instrumenté, ce dispositif lysimétrique a permis d'accéder aux relations succion-teneur en eau, mais aussi de réaliser des traçages avec des substances inertes ou avec des contaminants réactifs. Les deux principales différences avec la colonne de sol remanié et tamisé (telle que décrite dans cette étude) sont l'utilisation d'un sol non-remanié dont la structure est conservée, et d'un flux bien en dessous de la conductivité hydraulique à saturation pour que l'écoulement s'effectue en conditions non-saturées sur toute la profondeur.

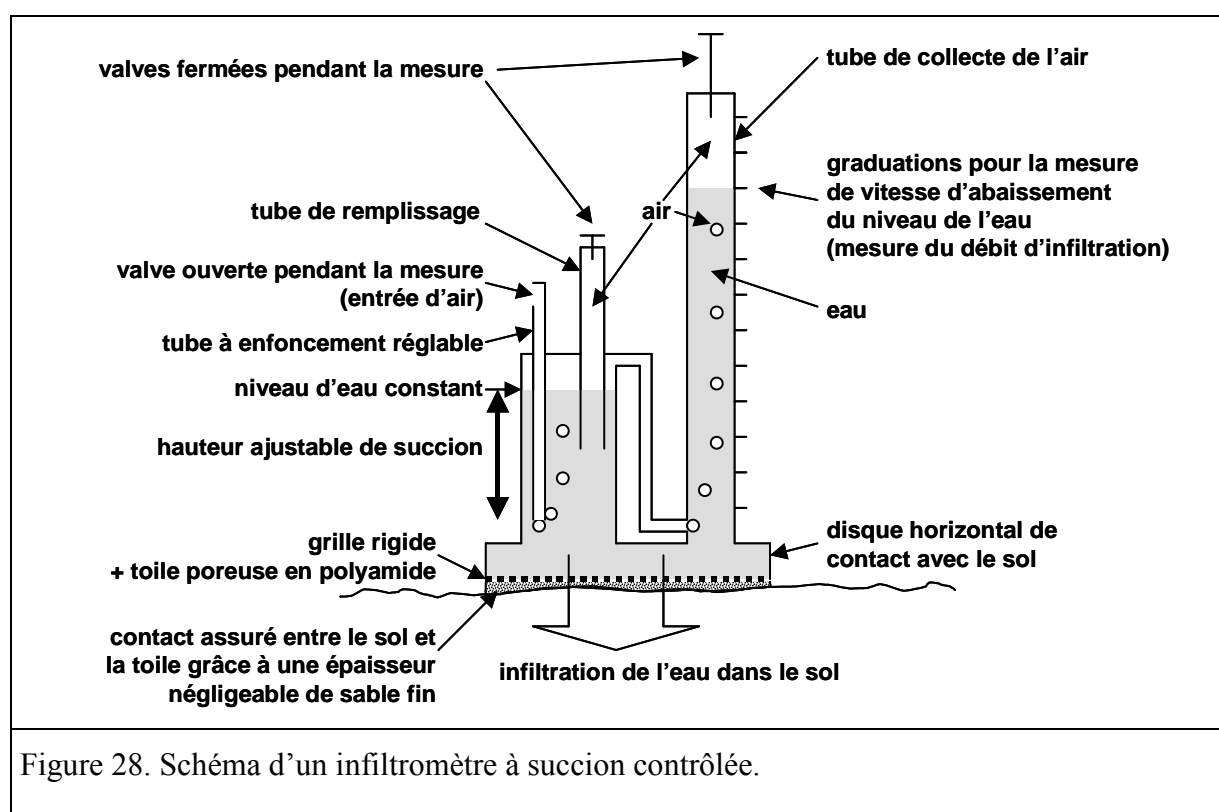
## **2.2.5. L'infiltrométrie sur le terrain**

---

Les mesures d'infiltrométrie ont été réalisées sur le terrain selon la méthode « beerkan » (ex : Braud et al., 2005 ; Lassabatère et al., 2006), et grâce à un infiltromètre à succion contrôlée (ex. : Reynolds et al., 1985 ; Elrick & Reynolds, 1992). La méthode « beerkan » (figure 27) consiste à poser un cylindre verticalement à la surface du sol, puis à injecter une quantité d'eau connue à l'intérieur du cylindre en mesurant le temps de disparition de l'eau dans le sol. La quantité d'eau injectée, préalablement mesurée, doit être petite de sorte que la hauteur d'eau dans le cylindre soit négligeable et qu'il n'y ait pas de pression ajoutée à la surface du sol par rapport à la pression atmosphérique. L'opération est répétée jusqu'à ce que le temps de disparition de l'eau soit constant. On obtient la variation du flux d'eau en fonction du temps. Associée à des mesures des teneurs en eau volumiques initiale et finale, cette méthode permet de calculer la conductivité hydraulique à saturation en appliquant un modèle hydraulique associé à un calcul inverse des paramètres (Braud et al., 2005), comme c'est le cas par exemple avec la méthode BEST (Lassabatère et al., 2006).



L'infiltromètre à succion contrôlée (figure 28) est un dispositif permettant de mesurer la conductivité hydraulique en conditions non-saturées pour des succions peu élevées.



Il s'agit de maintenir une succion connue et constante à la surface du sol, puis de mesurer le flux d'eau instantané jusqu'à ce qu'il atteigne un régime permanent. Ensuite, on baisse la succion imposée jusqu'à une nouvelle valeur choisie, et on mesure à nouveau le flux d'eau jusqu'à l'atteinte du régime permanent. L'opération est répétée jusqu'à une succion nulle (saturation en surface). On obtient donc la variation du flux d'eau en fonction du temps, pour différentes succions de l'eau. Associée à des mesures des teneurs en eau volumiques initiale et finale, cette méthode permet de calculer la conductivité hydraulique en fonction de la succion en appliquant un modèle hydraulique (ex. : Reynolds et al., 1985 ; Elrick & Reynolds, 1992 ; Zhang, 1997).

## **2.2.6. Le traçage de terrain**

---

Il s'agit d'épandre de la manière la plus homogène possible un traceur inerte ou un contaminant réactif à la surface du sol. Des sondages à la tarière sont ensuite effectués pour dresser des profils du traceur inerte ou du contaminant. Ces sondages peuvent être réalisés à différents emplacements pour connaître la variabilité spatiale des propriétés hydrodynamiques du sol, et à différents intervalles de temps pour suivre la pénétration du traceur inerte ou du contaminant. Le choix des intervalles de temps est basé sur la hauteur d'eau effectivement infiltrée (différence entre la pluviométrie et l'évapo-transpiration). Le bilan de masse du traceur peut être estimé par l'équation 19.

$$\text{équation 19 : } BM = \frac{\sum_{z=0}^p z \Gamma_z}{H C_0}$$

$BM$  : bilan de masse,  $z$  : profondeur (m),  $p$  : profondeur du profil (m),  $\Gamma_z$  : concentration totale (en solution et en phase solide) à la profondeur  $z$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $H$  : hauteur d'eau épandue au moment de l'injection (m),  $C_0$  : concentration injectée ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

La concentration totale s'exprime par unité de volume de sol (espace poral compris), tandis que la concentration d'injection s'exprime par unité de volume de solution. Si les bilans de masse des profils du traceur inerte et du contaminant réactif sont tous deux proches de 100%, les profondeurs des centres de gravité des profils peuvent être comparées pour en déduire un facteur de retard (équation 20) caractéristique de la rétention du contaminant réactif par le sol.

$$\text{équation 20 : } R = \frac{p_{G \text{ traceur inerte}}}{p_{G \text{ contaminant réactif}}}$$

$R$  : facteur de retard du contaminant réactif par rapport au traceur inerte (rapport entre la vitesse de transfert du traceur inerte et celle du contaminant réactif),  $p_{G \text{ traceur inerte}}$  : profondeur du centre de gravité du profil de concentration du traceur inerte (m),  $p_{G \text{ contaminant réactif}}$  : profondeur du centre de gravité du profil de concentration du contaminant réactif (m).

En supposant un régime hydrique permanent avec une teneur en eau volumique constante dans le temps et dans l'espace, la profondeur du centre de gravité du traceur inerte est égale au rapport entre la hauteur d'eau effectivement infiltrée et la teneur en eau volumique moyenne. Il n'est alors pas nécessaire d'obtenir le profil de concentration du traceur inerte pour estimer le facteur de retard du contaminant réactif.

La différence majeure avec les traçages en lysimètre ou en colonne réside dans le fait que le régime hydrique n'est pas stationnaire et les conditions aux limites ne sont pas maîtrisées, car la parcelle est soumise aux conditions atmosphériques. En outre, le sondage est une méthode destructive et il est donc impossible de suivre l'évolution du profil au même endroit au cours du temps. Enfin, contrairement aux autres méthodes de traçage en conditions hydrodynamiques, l'écoulement de l'eau et la migration des substances sur le terrain n'est pas contrainte par la présence de parois.

### **3. Etude du comportement de l'eau dans le sol**



### 3.1. GÉOMÉTRIE DU MILIEU POREUX

---

#### 3.1.1. Variabilité spatiale de la porosité

---

La porosité a été calculée (i) grâce à 60 mesures de masse volumique apparente réalisées tous les 20 cm sur une paroi verticale d'une fosse pédologique de 200 cm de largeur et de 120 cm de profondeur (paragraphe 2.1.2.4., p.72), et (ii) d'hypothèses formulées sur la masse volumique du solide.

La porosité moyenne de la couche organique est de 0,57 et l'erreur standard relative est de 12%. La porosité moyenne de l'arène granitique est de 0,44 et l'erreur standard relative est de 18%. Les erreurs standard relatives sont semblables à celles rencontrées dans la littérature (Mulla & McBratney, 2000). Pour l'arène granitique, des analyses variographiques (figure 29) ont été réalisées à l'aide du logiciel S-Plus 6.0 (Insightful Corp.) en définissant la semi-variance variographique par l'équation 21.

$$\text{équation 21 : } \gamma = \frac{1}{2} \text{var}(\omega_z - \omega_{z+d})$$

$\gamma$  : semi-variance variographique de la porosité,  $\text{var}$  : fonction variance,  $\omega_z$  : porosité au point de coordonnée  $z$ ,  $\omega_{z+d}$  : porosité au point de coordonnée  $z+d$ ,  $d$  : distance entre deux points (cm).

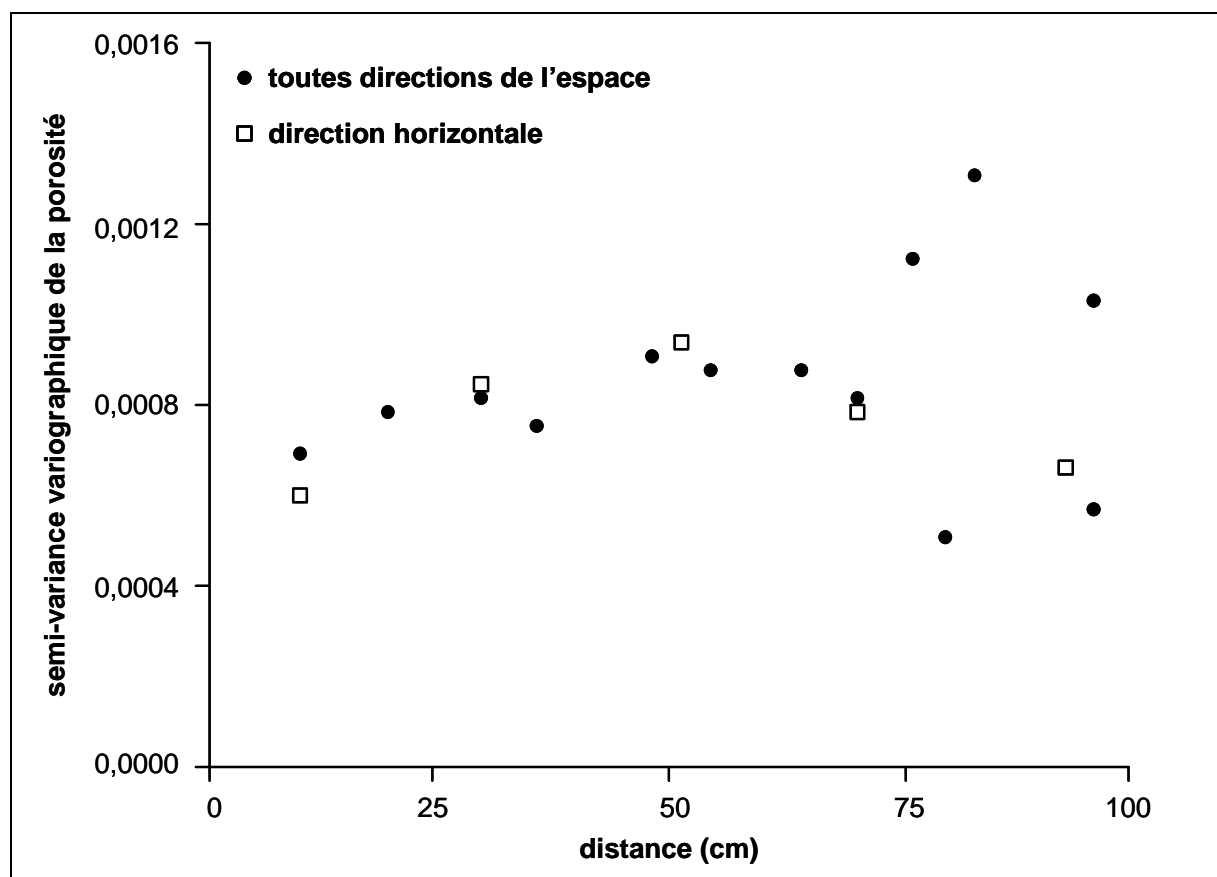


Figure 29. Semi-variogrammes de la porosité dans l'arène granitique selon toutes les directions de l'espace ou selon la direction horizontale seule.

Le semi-variogramme omnidirectionnel est peu différent du semi-variogramme selon la direction horizontale. On peut donc supposer l'isotropie de la porosité en arène granitique : au pas d'espacement du prélèvement (20 cm), aucun effet de stratification n'a pu être détecté. Différents modèles ont ensuite été appliqués au semi-variogramme omnidirectionnel. Le meilleur ajustement (figure 30) a été obtenu avec un modèle mixte sphérique-pépitique défini par l'équation 22.

$$\text{équation 22 : } \gamma = \gamma_{\text{pépitique}} + \gamma_{\text{sphérique}} \left( \frac{3d}{2P} - \frac{d^3}{2P^3} \right)$$

$\gamma_{\text{pépitique}}$  : composante pépitique du palier de la semi-variance variographique,  $\gamma_{\text{sphérique}}$  : composante sphérique du palier de la semi-variance variographique,  $d$  : distance entre deux points (cm),  $P$  : portée (cm).

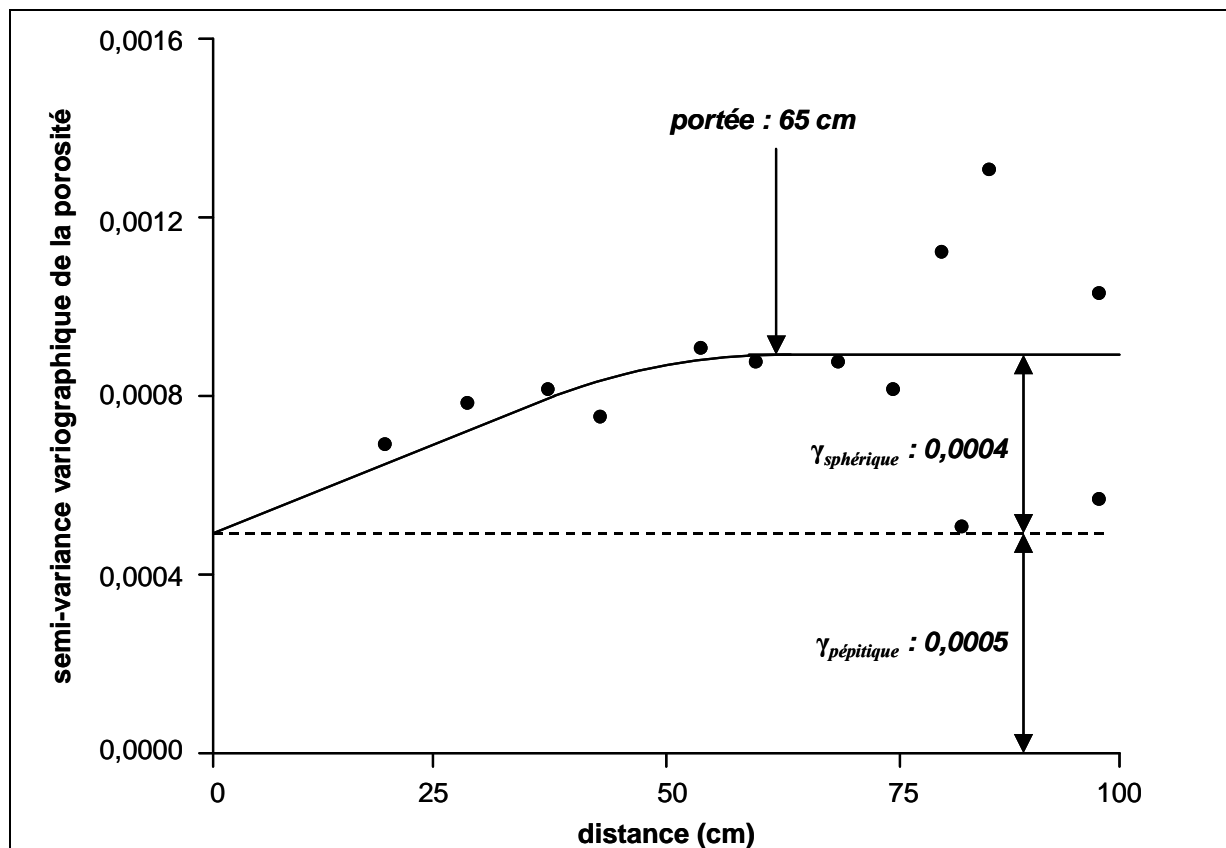


Figure 30. Semi-variogrammes de la porosité dans l'arène granitique selon toutes les directions de l'espace, avec ajustement manuel d'un modèle mixte sphérique-pépitique.

La portée (65 cm) est du même ordre de grandeur que la distance maximale (200 cm), ce qui rend possible une sous-estimation. Néanmoins, la valeur obtenue est 10 fois plus petite que celles rencontrées dans la littérature pour des sols agricoles (Mulla & McBratney, 2000). Ceci est probablement dû au fait que l'arène granitique a été remblayée, donc homogénéisée. La

composante pépitique est difficile à estimer, et il a été décidé de retenir arbitrairement une valeur maximale. Si cette valeur maximale est significative, alors la variabilité intrinsèque de porosité de chaque prélèvement représente environ la moitié de la variabilité spatiale de la porosité. Cette observation est concordante avec le rapport entre le diamètre du cylindre utilisé pour mesurer la porosité (10 cm) et l'espacement entre deux mesures (20 cm).

### **3.1.2. Nature des hétérogénéités du milieu poreux**

---

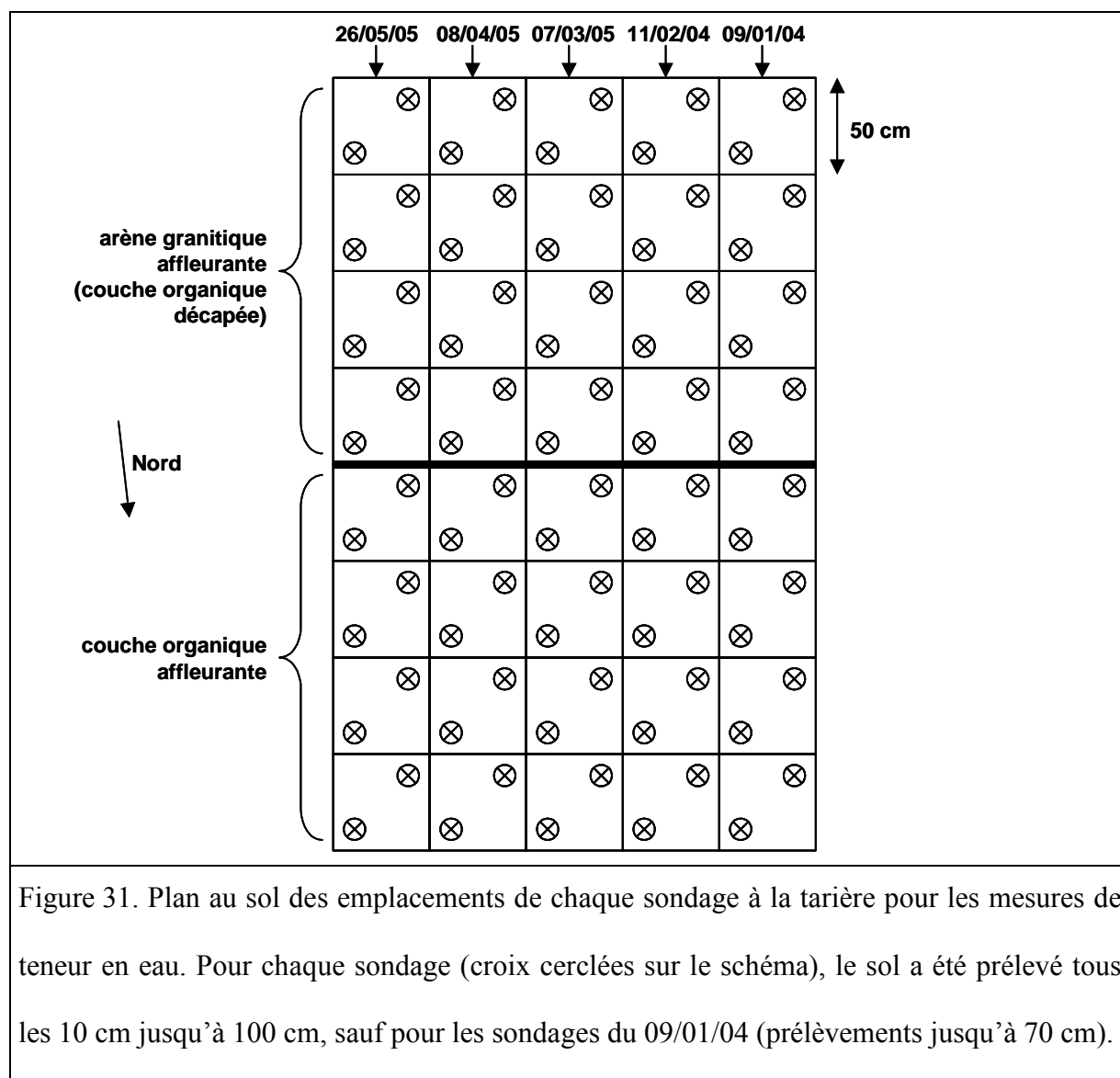
Dans la couche organique, la présence de nombreux cailloux, dont la taille n'excède jamais 5 cm de long, explique en partie la variabilité de la porosité. Mais la structure du sol (agrégation, fissures, présence de racines) est nettement visible et peut être responsable d'une variabilité surajoutée de la porosité. A l'inverse, il est impossible d'observer visuellement une structuration de l'arène granitique. Les seules hétérogénéités décelables sont les nombreux graviers de tailles diverses. Les cailloux de longueur supérieure à 5 cm sont rares (espacés d'environ 50 cm). Comme l'arène granitique n'est pas structurée, il est probable que la présence de cailloux soit la seule cause de variabilité de la porosité dans l'arène granitique. Cette hypothèse est confortée par le fait que la portée de la porosité (figure 30, paragraphe 3.1.1., p.106) est supérieure d'un ordre de grandeur à la taille des plus gros cailloux.

Malgré la présence d'une structure dans la couche organique et pas dans l'arène granitique, la variabilité de la porosité est plus grande en arène granitique (erreur standard relative : 18%) que dans la couche organique (erreur standard relative : 12%). Il est possible que la taille moyenne des hétérogénéités de la couche organique soit moins élevée que celle de l'arène granitique, si bien que le prélèvement avec un cylindre de 10 cm de diamètre a révélé davantage de variabilité de la porosité dans l'arène granitique que dans la couche organique.

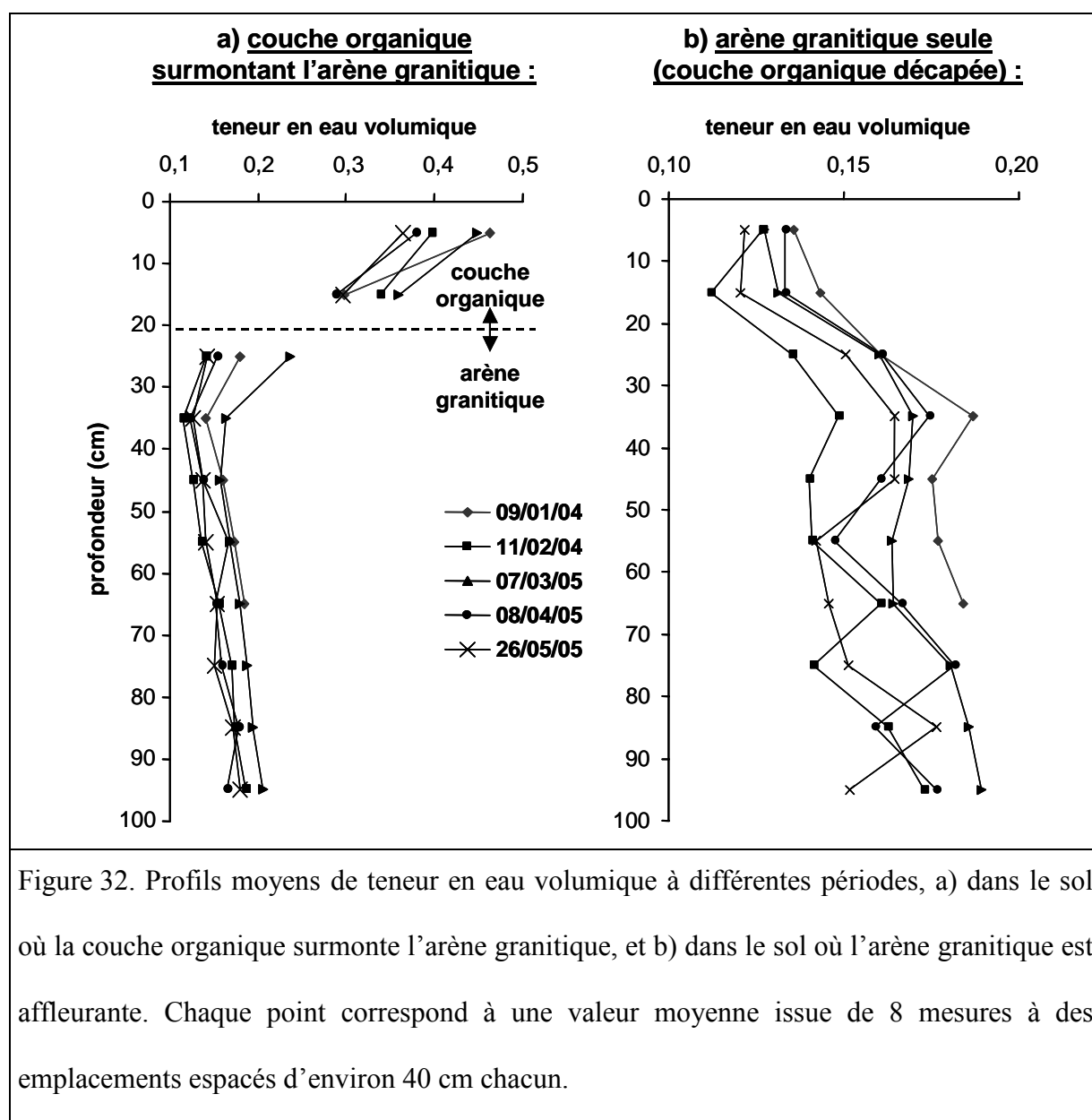
## 3.2. COMPORTEMENT HYDROSTATIQUE DU SOL

### 3.2.1. Répartition de l'eau dans le profil de sol

La teneur en eau massique a été mesurée par pesée sur deux zones : l'une où la couche organique était préservée mais désherbée, et l'autre où l'arène granitique était affleurante et désherbée (couche organique décapée). L'opération a été réalisée à 5 périodes différentes de l'année (3 fois en hiver et 2 fois au printemps). Pour chaque période, 8 sondages à la tarière ont été réalisés dans chacune des deux zones (figure 31). Et pour chaque sondage, le sol a été prélevé tous les 10 cm jusqu'à 100 cm (sauf le 9 janvier 2004 : prélèvements jusqu'à 70 cm).



L'espacement d'environ 40 cm entre deux sondages adjacents est similaire à la portée de la porosité (65 cm) obtenue par variographie (figure 30, paragraphe 3.1.1., p.106), ce qui permet une interprétation sans biais des résultats. Les teneurs en eau massiques ainsi mesurées par pesée ont été converties en teneurs en eau volumiques (équation 9, paragraphe 2.1.2.4., p.74) et en adoptant une valeur unique de masse volumique apparente pour la couche organique de  $1,05 \text{ kg.dm}^{-3}$  et pour l'arène granitique de  $1,44 \text{ kg.dm}^{-3}$ , toutes deux obtenues par la méthode du cylindre (paragraphe 2.1.2.4., p.72). Les profils de teneur en eau volumique sont présentés sur la figure 32.

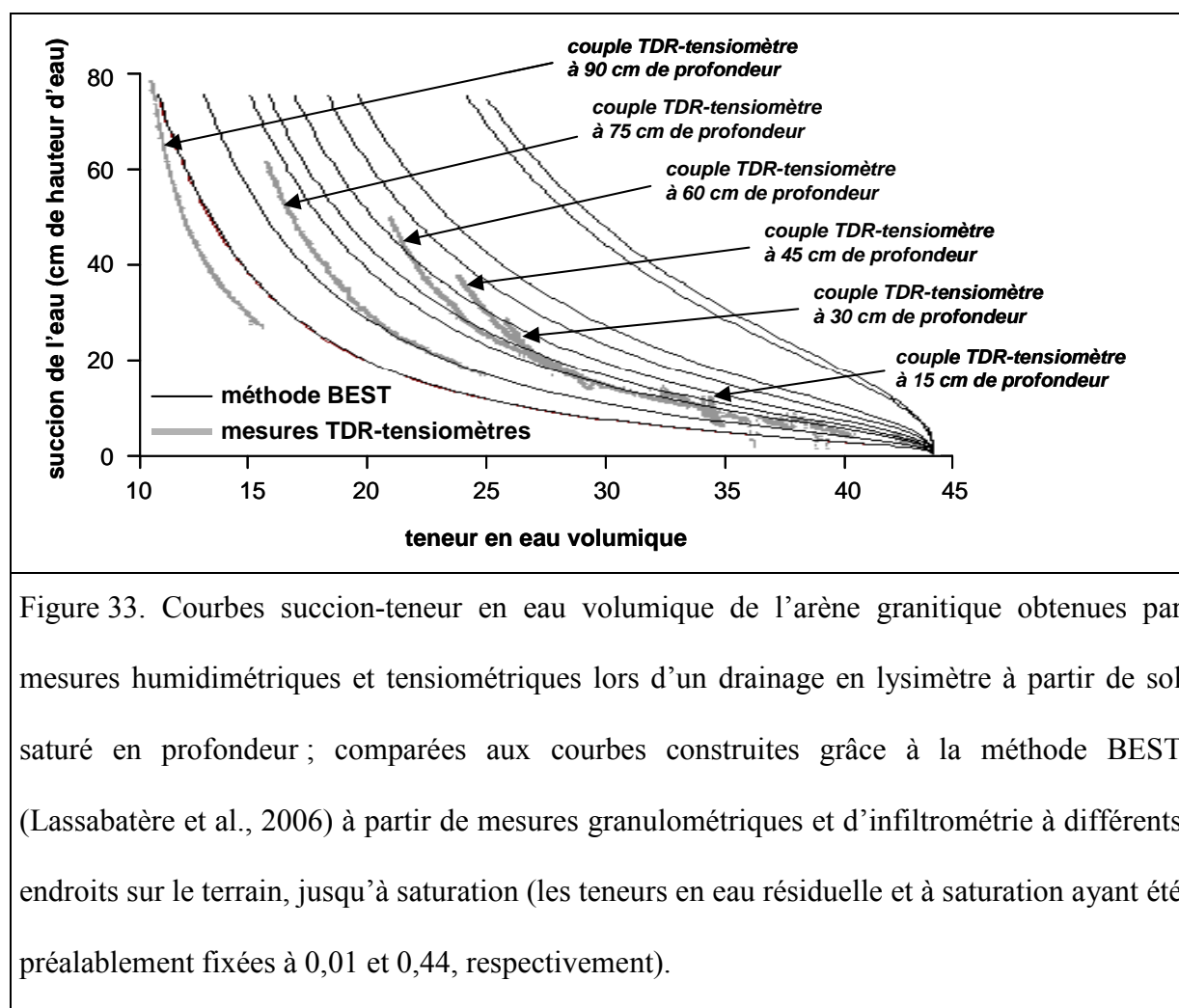


La couche organique est nettement plus humide que l'arène granitique. Les teneurs en eau volumiques dans l'arène granitique ne varient jamais de plus de 4% pour chaque profondeur d'une période à une autre, et semblent atteindre une valeur moyenne de 0,17 qui n'augmente quasiment pas au-delà de 35 cm de profondeur.

### **3.2.2. Courbe succion-teneur en eau**

---

La courbe succion-teneur en eau a été étudiée sur l'arène granitique. Elle a été obtenue d'une part de façon purement expérimentale grâce au dispositif lysimétrique (figure 25, paragraphe 2.2.4., p.95) ; et d'autre part grâce à la méthode BEST (Lassabatère et al., 2006) appliqué aux mesures de granulométrie et d'infiltrométrie (paragraphe 2.2.5., p.99) effectuées à différents endroits sur le terrain. Il a été vérifié préalablement que la teneur en eau résiduelle de l'arène granitique après séchage à 105 °C durant 72 h est proche de zéro, et que la teneur en eau à saturation est égale à la porosité. Par conséquent, la teneur en eau résiduelle des courbes modélisées a été fixée arbitrairement à une valeur proche de zéro (0,01) et la teneur en eau à saturation a été fixée arbitrairement à la valeur moyenne de la porosité mesurée sur le terrain (0,44). La figure 33 présente les résultats issus des deux méthodes.



Les courbes succion-teneur en eau issues des différents couples TDR-tensiomètre ne sont pas complètement superposées, ce qui peut être expliqué par des effets d'hystérèse ou des problèmes d'étalonnage, mais aussi par des propriétés hydrostatiques spatialement variables de l'arène granitique. Bien que davantage aplaties, les courbes expérimentales obtenues avec le dispositif lysimétrique sont contenues dans le faisceau de courbes construites avec la méthode BEST à partir de mesures granulométriques et infiltrométriques.

Les paramètres de forme des courbes issues de la méthode BEST ont été obtenus à partir des données granulométriques du sol, et les teneurs en eau résiduelle et à saturation ont été préalablement fixées. On ne peut donc pas appréhender la variabilité spatiale de ces paramètres car ils sont identiques pour toutes les courbes. En revanche, la hauteur capillaire



moyenne de chaque courbe issue de la méthode BEST a été calculée à partir des mesures d'infiltrométrie sur le terrain. Cette hauteur capillaire moyenne est spatialement variable mais toujours petite (valeurs s'étalant de 1 mm à 23 mm, avec une moyenne de 9 mm). Le sol est donc drainant.

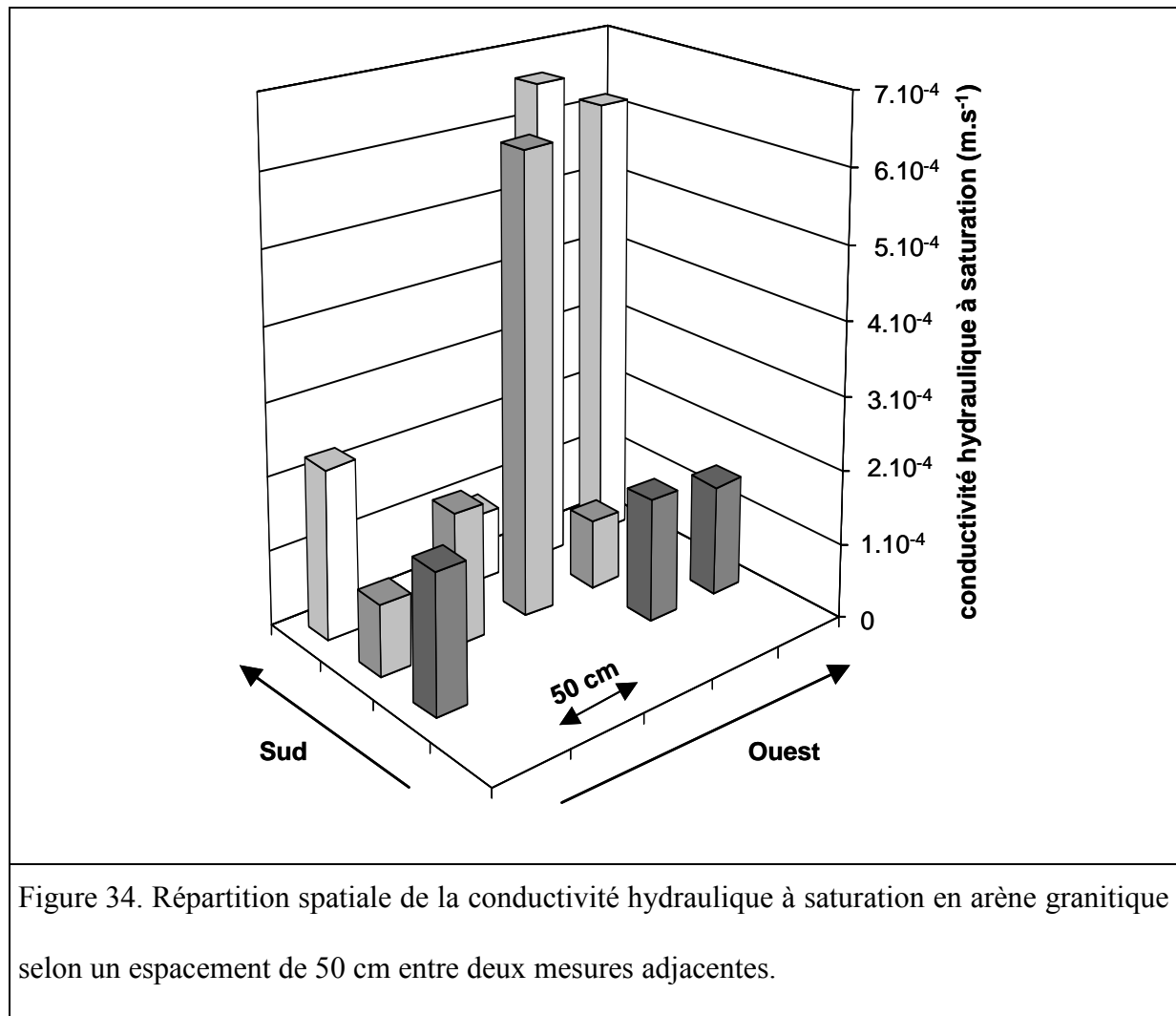
### **3.3. COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE DU SOL**

---

#### **3.3.1. Variabilité spatiale de la conductivité hydraulique à saturation**

---

La conductivité hydraulique à saturation a été calculée grâce à la méthode BEST (Lassabatère et al., 2006) à partir de mesures en arène granitique selon la méthode « beerkan » ou à l'aide de l'infiltromètre à succion contrôlée (figure 28, paragraphe 2.2.5., p.100). Les résultats sont présentés sur la figure 34 (avec une répartition spatiale correspondant à l'emplacement des mesures selon le plan de la figure 31, paragraphe 3.2.1., p.108).



La conductivité hydraulique moyenne à saturation en arène granitique est grande (moyenne :  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ). Bien que la variabilité spatiale de ce paramètre soit importante (erreur standard relative : 86%), elle fait partie des plus petites valeurs rencontrées dans la littérature (Mulla & McBratney, 2000). Ceci est probablement dû au fait que le sol a été remblayé de façon homogène et ne présente pas de structuration décelable (paragraphe 3.1.2., p.107).

### **3.3.2. Variabilité spatiale de la vitesse porale moyenne aux teneurs en eau du terrain**

---

Les valeurs de conductivité hydraulique de l'arène granitique à saturation sont élevées (paragraphe 3.3.1., p.112), en relation avec la granulométrie grossière de ce sol. Compte tenu des intensités de pluie peu élevées dans cette région, l'arène granitique n'atteint jamais la saturation en surface et les teneurs en eau sont basses, même par temps de pluie (figure 32, paragraphe 3.2.1., p.108). Il est donc important de connaître la variabilité spatiale de la vitesse porale moyenne aux teneurs en eau rencontrées sur le terrain. Pour cela, un traçage a été réalisé sur le terrain, à l'endroit où l'arène granitique était affleurante (figure 31, paragraphe 3.2.1., p.109). Une solution de bromure de sodium (NaBr) a été épandue le 7 mars 2005, à raison de  $0,232 \text{ mol.m}^{-2}$  (2,78 mm de hauteur d'eau à  $0,833 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Puis les profils de concentration en bromure (utilisé comme traceur inerte) ont été construits à partir de 8 sondages à la tarière le 26 mai 2005 (paragraphe 3.2.1., p.109). La pluviométrie cumulée était de 255 mm. Bien que le sol ait été dépourvu de couvert végétal, l'évapo-transpiration réelle du sol a été supposée égale à l'évapo-transpiration potentielle de Penman (124 mm) fournie par les services météorologiques du Finistère (Meteo France, 2003). La hauteur d'eau effectivement infiltrée (différence entre la pluviométrie et l'évapo-transpiration réelle) a donc été estimée à 131 mm. Le bilan de masse (rapport entre la quantité de traceur injectée et la quantité retrouvée dans le sol) a été calculé pour chacun des 8 profils obtenus (figure 35) en utilisant l'équation 19 (paragraphe 2.2.6., p.101). Les 8 profils de concentration ont été ajustés à l'équation d'advection-dispersion simple (équation 4, paragraphe 1.2.1.2.2., p.41) par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel CXTFIT 2.0 (Toride et al., 1995), en supposant une teneur en eau spatialement homogène égale à la moyenne des teneurs en eau mesurées sur le terrain (0,17) et un régime permanent d'écoulement dont le flux constant est égal à la hauteur d'eau effectivement infiltrée divisée par la durée du traçage ( $6,74.10^{-5} \text{ m.h}^{-1}$ ).

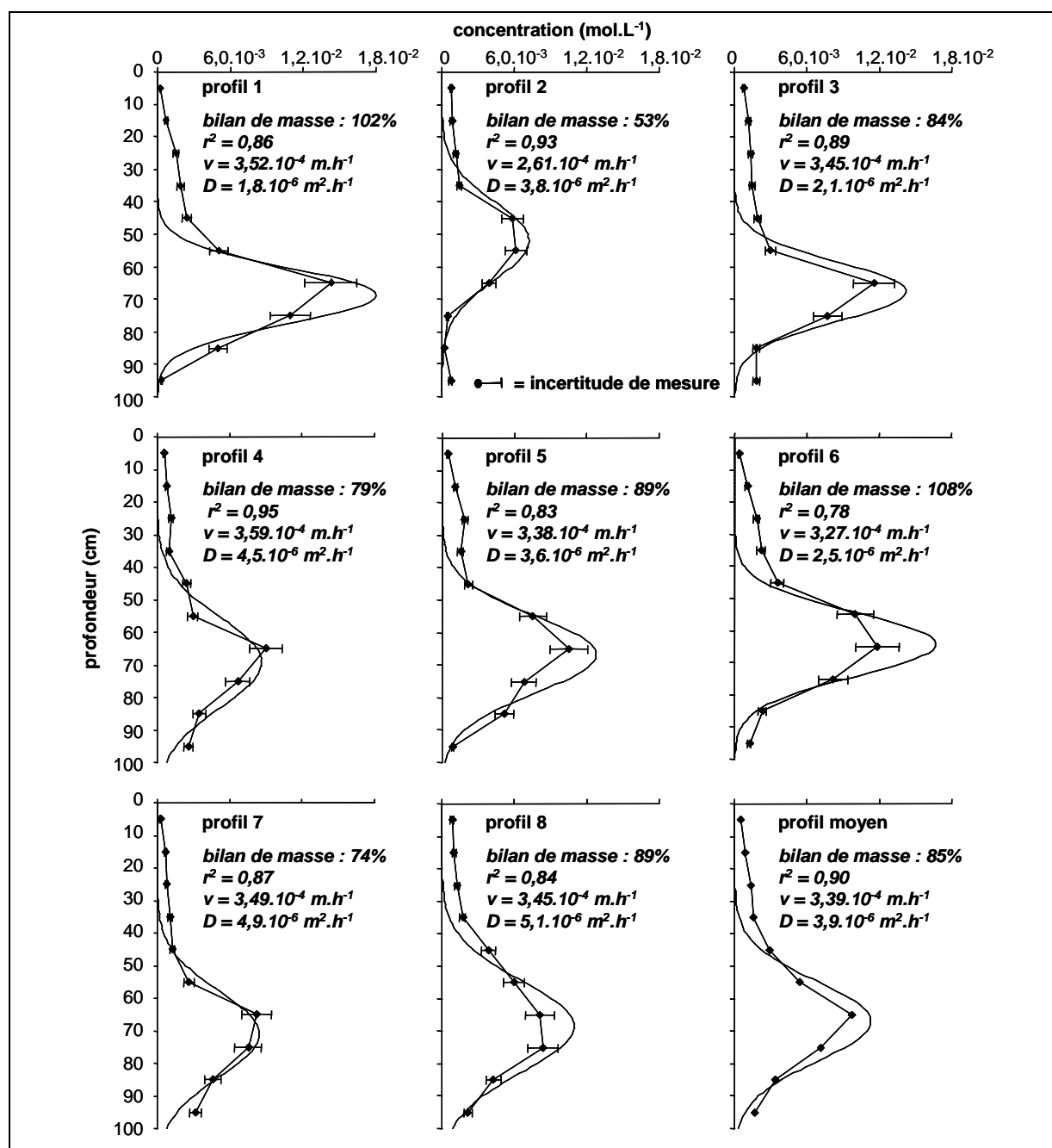


Figure 35. Profils de concentration en bromure (traceur inerte) dans la solution du sol en arène granitique, issus d'un traçage sur le terrain par épandage instantané (hauteur d'eau effectivement infiltrée : 131 mm), et ajustés à l'équation d'advection-dispersion simple par la méthode des moindres carrés ( $r^2$  : coefficient de régression ;  $v$  : vitesse porale ajustée ;  $D$  : coefficient de dispersion ajusté) en supposant un régime permanent et une teneur en eau uniforme. Les profils sont espacés d'environ 40 cm, et les numéros correspondent à leur localisation : du sud (profil 1) au nord (profil 8).

Lors de l'épandage sur ce terrain en pente, il a été constaté qu'une proportion non-négligeable de la solution de traçage a ruisselé en dehors de la zone de prélèvement. En outre, des écoulements latéraux ont pu se produire au cours de la pénétration dans le sol. L'incertitude sur les bilans de masse est donc importante et il n'est pas possible de les prendre en compte pour estimer la quantité de traceur qui a pénétré au-delà de la profondeur maximale de prélèvement. Cependant, les concentrations en bas de profil sont non-nulles dans la plupart des cas, indiquant qu'une proportion significative du traceur a probablement pénétré au-delà de la profondeur de prélèvement. La vitesse porale moyenne correspondant à chaque profil a donc été estimée à partir de l'ajustement à l'équation d'advection-dispersion plutôt que d'après la position du centre de gravité du profil. La vitesse porale aux teneurs en eau du terrain (environ 0,2) est spatialement homogène, contrairement à la conductivité hydraulique à saturation. Etant donné que la teneur en eau est peu variable dans le temps et dans l'espace (figure 32, paragraphe 3.2.1., p.109), on peut supposer que l'homogénéité spatiale de la vitesse porale traduit une homogénéité spatiale de la conductivité hydraulique aux teneurs en eau du terrain. Ce résultat est concordant avec d'autres études qui ont montré la diminution de la variabilité spatiale de la vitesse porale ou de la conductivité hydraulique avec la teneur en eau (Seyfried & Rao, 1987 ; Jardine et al., 1990 ; Quisenberry et al., 1994 ; Nichol et al., 2005). Ces observations supportent l'hypothèse exposée au paragraphe 1.3.1.2., p.49 : les pores les plus larges sont responsables de la variabilité spatiale élevée de la conductivité hydraulique à saturation, qui ne peut pas être détectée par la variabilité spatiale nettement plus basse de la porosité (figure 15, paragraphe 2.1.2.4., p.75) car ces pores représentent une proportion négligeable de la porosité. Cependant, ces larges pores sont désaturés aux basses teneurs en eau, si bien que la variabilité spatiale de la conductivité hydraulique diminue avec la teneur en eau, et se trouve nettement réduite pour les teneurs en eau mesurées sur ce terrain, car elles sont éloignées de la saturation.

### **3.3.3. Variabilité spatiale du coefficient de dispersion**

---

Comparé à la vitesse porale aux teneurs en eau du terrain et à la teneur en eau elle-même, l'étalement des profils est davantage hétérogène spatialement : l'erreur standard du coefficient de dispersion ajusté à l'équation d'advection-dispersion (figure 35, paragraphe 3.3.2., p.115) est de 38%. Cependant, cette valeur demeure 2 fois plus basse que les plus petites erreurs standard du coefficient de dispersion reportées dans la littérature (Mulla & McBratney), probablement parce que l'arène granitique a été remblayée donc homogénéisée. Il est à noter que les valeurs du coefficient de dispersion sont du même ordre de grandeur que celle du coefficient de diffusion des ions monoatomiques dans l'eau. Par conséquent, une proportion significative de la dispersion du bromure est due à la diffusion moléculaire, ce qui a pour effet de masquer les hétérogénéités spatiales de la dispersion hydromécanique.

Pour des raisons matérielles, les profils de concentration en bromure n'ont pas pu être obtenus pour un autre intervalle de temps. Il est donc impossible de savoir s'il existe un effet d'échelle sur la dispersion à partir des seules données de terrain.

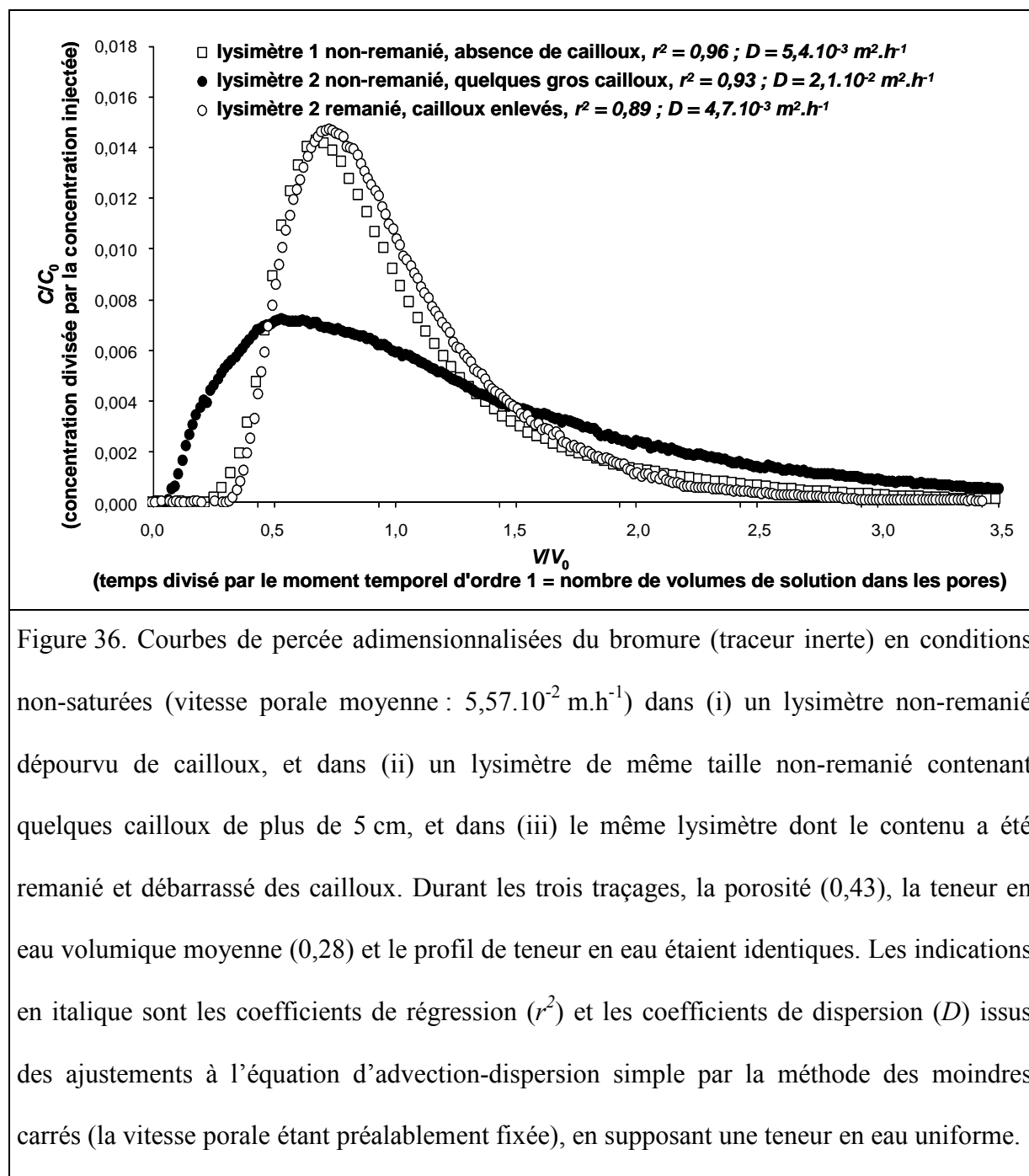
### **3.3.4. Origine des hétérogénéités hydrodynamiques**

---

Bien que l'arène granitique présente des variabilités spatiales de la conductivité hydraulique à saturation et du coefficient de dispersion plus basses que pour la plupart des autres sols (paragraphe 3.3.1., p.112 et paragraphe 3.3.2., p.114), les erreurs standard relatives de ces deux paramètres sont néanmoins significatives (38% et 86% respectivement), ce qui justifie de rechercher l'origine des hétérogénéités hydrodynamiques.

Un traçage de bromure (traceur inerte) a été réalisé avec le dispositif lysimétrique (paragraphe 2.2.4., p.95) sous un flux constant d'eau de  $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$ . Il n'a pas été possible de fabriquer de grandes quantités de solution artificielle en équilibre ionique avec le sol, et

c'est l'eau du réseau public qui a été utilisée en remplacement. Une solution de 400 mL de bromure de sodium (NaBr) à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , préparée dans l'eau ultra-pure, a été injectée instantanément dans le flux constant d'eau du réseau, puis la concentration en bromure a été mesurée en aval par chromatographie ionique (Dionex ED40) toutes les 15 mn durant 3000 mn. Ce protocole de traçage a été appliqué (i) sur un premier lysimètre de 101 cm de profondeur contenant une carotte d'arène granitique non-remaniée (examinée ensuite par autopsie), puis (ii) sur un second lysimètre de 98 cm de profondeur contenant une autre carotte d'arène granitique non-remaniée. Le contenu du second lysimètre a ensuite été excavé, débarrassé des cailloux de longueur supérieure à 5 cm pour les remplacer par la même masse de sol, puis rempli à nouveau de façon homogène avec le même contenu et en conservant le même degré de tassement (donc la même porosité) à toutes les profondeurs. Et le protocole de traçage a été à nouveau appliqué à ce lysimètre. La porosité, la teneur en eau moyenne ainsi que le profil de teneur en eau mesuré par les sondes TDR étaient identiques pour les trois traçages, permettant la comparaison des trois courbes de percée. L'autopsie du premier lysimètre a révélé la présence de seulement 2 cailloux d'une longueur supérieure à 5 cm et aucun élément compris entre 1 cm et 5 cm. En revanche, l'autopsie du second lysimètre a révélé la présence d'une dizaine de cailloux de plus de 5 cm, dont 2 cailloux d'une longueur supérieure à 20 cm. Cependant, l'ensemble de ces cailloux représentait un volume négligeable (inférieur à 1%). Les courbes de percées du bromure en sortie du premier lysimètre non-remanié et du deuxième lysimètre non-remanié ou remanié (et débarrassé des gros cailloux) sont présentées sur la figure 36, et ont été ajustées à l'équation d'advection-dispersion simple par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel CXTFIT 2.0 (Toride et al., 1995).



Les courbes de percée (i) du lysimètre non-remanié dont l'autopsie a démontré l'absence de cailloux et (ii) du lysimètre remanié et dépourvu de cailloux sont presque identiques. A l'inverse, les courbes de percée des deux lysimètres non-remaniés (l'un contenant 2 cailloux de longueur supérieure à 5 cm tandis que l'autre en contient une dizaine) présentent des étalements nettement différents, comme en attestent les coefficients de dispersion (figure 36).



Ce résultat confirme l'absence de structuration de ce sol, dans lequel les cailloux de grande taille sont apparemment les seules hétérogénéités spatiales à l'origine des différences de comportement hydrodynamique en conditions non-saturées. L'augmentation du coefficient de dispersion par la présence des cailloux peut être attribuée à au moins deux mécanismes : (i) la création de zones d'eau immobile autour des cailloux et (ii) la formation de circulations préférentielles dues à l'augmentation de la vitesse porale par diminution de la section efficace d'écoulement au voisinage d'un caillou. Le premier mécanisme reste inchangé sur le terrain, tandis que le second est lié à la présence de parois qui contraignent l'écoulement.

Les coefficients de dispersion issus des traçages de terrain ou en lysimètre ont été obtenus à des vitesses porales moyennes nettement différentes, et ne peuvent donc pas être comparés directement. Cependant, il est possible de calculer le rapport entre le coefficient de dispersion et la vitesse porale, qui sera appelé par la suite « coefficient de dispersion normé » (équation 23).

$$\text{équation 23 : } \lambda = \frac{D}{v}$$

$\lambda$  : coefficient de dispersion normé (m),  $D$  : coefficient de dispersion ( $\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ ),  $v$  : vitesse porale moyenne ( $\text{m}.\text{h}^{-1}$ ).

Ainsi, le coefficient de dispersion normé issu des trois traçages en lysimètre varie de  $7.10^{-2}$  m à  $4.10^{-1}$  m, tandis que le coefficient de dispersion normé issu des traçages de terrain est d'environ  $1.10^{-2}$  m. Etant donné que les parois du lysimètre contraignent l'écoulement, on peut considérer que le volume de sol exploré par le traceur en lysimètre est inférieur à celui du terrain. Ce résultat démontrerait donc un effet d'échelle négatif sur la dispersion. Cette observation serait particulièrement inhabituelle, car presque toutes les études ont au contraire observé une absence d'effet d'échelle ou un effet d'échelle positif sur la dispersion, c'est-à-

dire une augmentation du coefficient de dispersion avec le volume de sol (figure 8, paragraphe 1.3.1.3., p.53). Mais ce résultat peut probablement être expliqué par une vitesse porale basse. En effet, la diffusion moléculaire est une composante significative du coefficient de dispersion pour les vitesses porales observées lors du traçage de terrain (environ  $3.10^{-4}$  m.h<sup>-1</sup>), tandis qu'elle est négligeable face à la dispersion hydromécanique pour la vitesse porale plus élevée en lysimètre (environ  $6.10^{-2}$  m.h<sup>-1</sup>). Il devient donc impossible de comparer les coefficients de dispersion normés issus des traçages de terrain et en lysimètre. Les résultats ne permettent donc pas de savoir s'il existe un effet d'échelle sur la dispersion dans ce sol.

### **3.4. CONCLUSION**

---

Ce type de sol à granulométrie grossière possède une courbe succion-teneur en eau presque verticale pour les suctions supérieures à quelques centimètres. Sa hauteur capillaire moyenne est basse et sa conductivité hydraulique à saturation est élevée. Il est donc drainant. Compte tenu de ces propriétés, et comme les conditions atmosphériques imposent la valeur du flux moyen entrant dans le sol, la teneur en eau sur le terrain est éloignée de la saturation, uniforme avec la profondeur, et peu dépendante des conditions atmosphériques dès lors qu'on se situe au-delà de 30 cm de profondeur (figure 32, paragraphe 3.2.1., p.109) et à plus de 1 m au-dessus de la nappe (figure 33, paragraphe 3.2.2., p.111). Les résultats de cette étude peuvent alimenter des bases de données prenant en compte des régimes permanents ou transitoires.

Pour ce sol industriel remblayé et non-structuré, l'hétérogénéité et la variabilité spatiale de la porosité, de la conductivité hydraulique à saturation et du coefficient de dispersion sont inférieures à celles des sols agricoles ou non-anthropisés. La variabilité spatiale de la conductivité hydraulique demeure cependant importante à saturation tandis que

la vitesse porale est spatialement homogène aux teneurs en eau rencontrées sur le terrain. Ce résultat a des implications pratiques : les vitesses de pénétration dans le sol présentent probablement une variabilité spatiale nettement différente selon que le transfert est gouverné seulement par la pluie ou s'il se produit un déversement artificiel dont le flux approcherait la conductivité hydraulique à saturation. Enfin, la variabilité spatiale du coefficient de dispersion est importante même aux teneurs en eau rencontrées sur le terrain, et la présence de quelques rares cailloux de grande taille en est probablement la cause. Il n'a pas été possible de savoir s'il existe un effet d'échelle sur la dispersion.

## **4. Etude des interactions chimiques sol-contaminants**

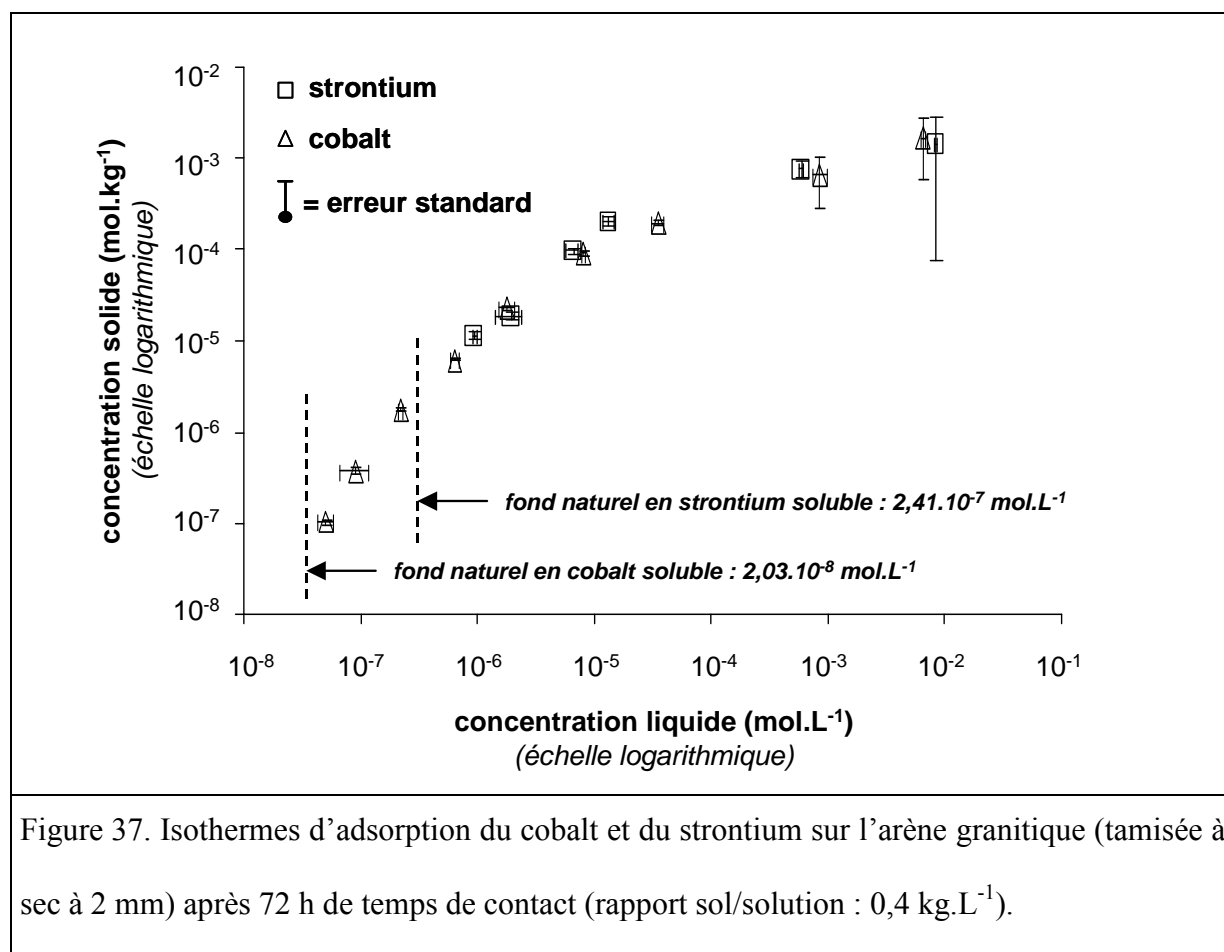
## 4.1. EQUILIBRES D'ADSORPTION

---

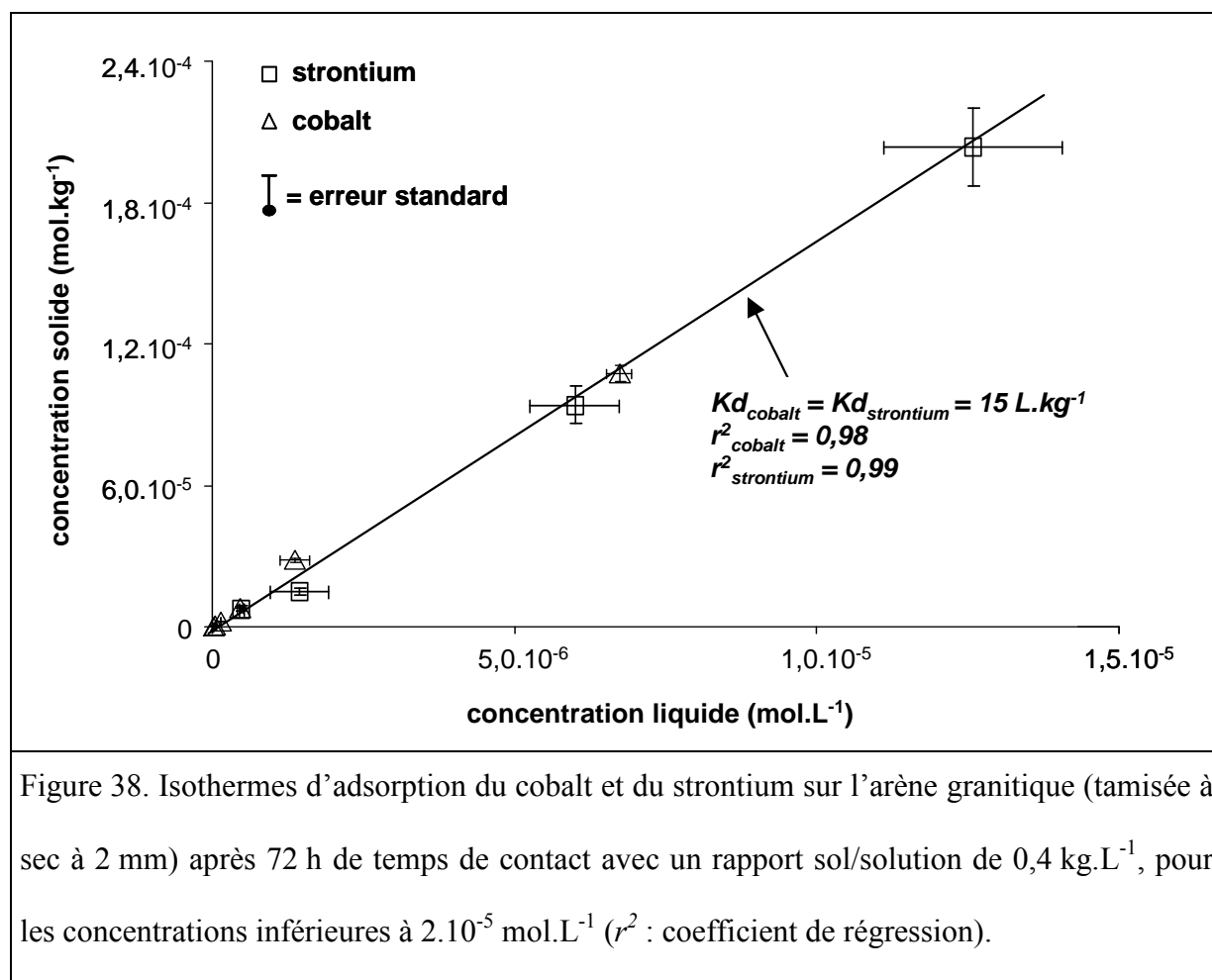
### 4.1.1. Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur l'arène granitique

---

L'adsorption du cobalt ou du strontium a été mesurée en introduisant 10 g d'arène granitique tamisée à 2 mm dans 25 mL d'une solution de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou de chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) réalisée à partir d'une solution d'eau artificiellement reconstituée à partir de la composition de l'eau en équilibre avec l'arène granitique (tableau 1, paragraphe 2.1.2.5., p.82). Un seul des deux éléments était présent dans la solution à des concentrations initiales différentes :  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour chaque concentration, 5 répétitions ont été effectuées. Les suspensions ont été agitées pendant 72 h à 20°C, puis centrifugées et filtrées. La concentration de cobalt ou de strontium restant en solution a été mesurée par ICP-MS (Hewlett-Packard 4500). La concentration de cobalt ou de strontium adsorbé sur le sol a été calculée selon l'équation 10 (paragraphe 2.2.1., p.85), ce qui a permis de construire les isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium (figure 37).

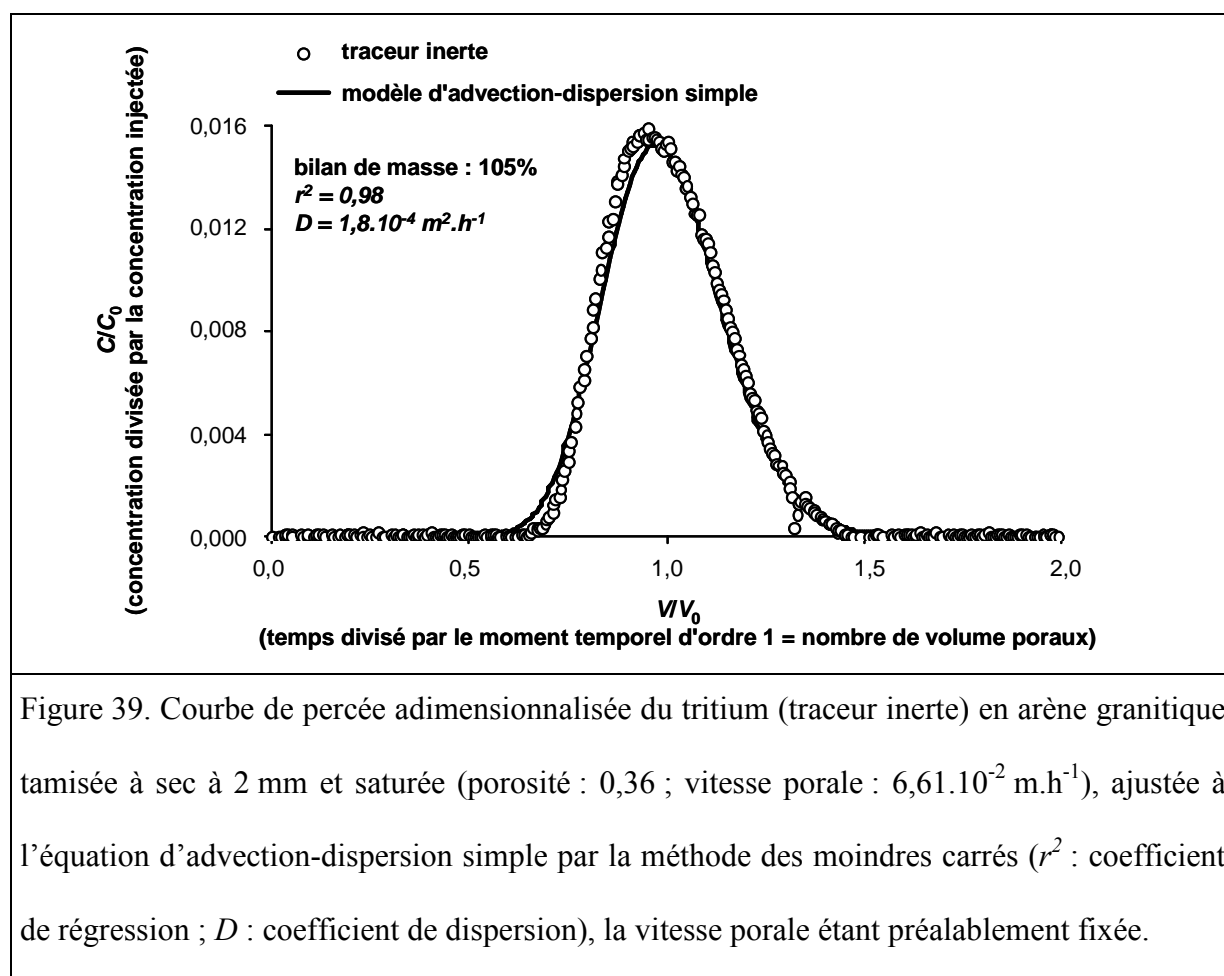


Les deux isothermes sont quasiment superposées sur toute la gamme de concentration : l'arène granitique a donc une affinité égale pour les deux éléments durant la phase d'adsorption. De même, les concentrations de saturation du cobalt et du strontium sont toutes deux situées entre  $10^{-3}$  mol.kg<sup>-1</sup> et  $10^{-2}$  mol.kg<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont peu élevées en comparaison avec la capacité d'échange cationique moyenne du sol ( $2,9.10^{-2}$  mol<sub>c</sub>.kg<sup>-1</sup>), mais du même ordre de grandeur. Les deux isothermes sont faiblement concaves en coordonnées logarithmiques, ce qui signifie qu'elles sont fortement concaves en coordonnées linéaires. Les modèles de Freundlich et de Langmuir n'ont pas permis de décrire correctement la forme de l'isotherme sur toute la gamme de concentration. Cependant, les deux isothermes peuvent être considérées comme linéaires en dessous de  $2.10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> (figure 38).



Aux concentrations inférieures à 2.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>, la superposition des deux isothermes est encore vérifiée, et un coefficient de partage unique de 15 L.kg<sup>-1</sup> peut être retenu pour les deux éléments. Concernant le strontium, ce coefficient est en accord avec les valeurs moyennes rencontrées dans la littérature pour ce type de sol (ex. : Reynolds et al., 1982 ; International Atomic Energy Agency, 1994 ; Ohnuki, 1994 ; Environmental Protection Agency, 1999 ; Szenknect et al., 2005a). Concernant le cobalt, cette valeur se situe en revanche à la limite inférieure des gammes de coefficients de partage pour ce type de sol (ex. : International Atomic Energy Agency, 1994 ; Environmental Protection Agency, 1999), probablement à cause du pH bas de l'arène granitique qui limite l'adsorption (paragraphe 2.1.1.2.3., p.63 ; Fujikawa & Fukui, 1997 ; Barrow & Whelan, 1998 ; Wang et al., 2001).

Les formes des isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur l'arène granitique obtenues en tube à essai ont ensuite été vérifiées en conditions hydrodynamiques, à l'aide d'une colonne de sol tamisé à sec à 2 mm (paragraphe 2.2.3., p.91), de 186 mm de longueur et 16 mm de diamètre intérieur. Le sol a été rincé avec une solution d'eau artificiellement reconstituée à partir de la composition de l'eau en équilibre avec l'arène granitique (tableau 1, paragraphe 2.1.2.5., p.82), mais en conservant le pH du sol (environ 4,5). Un traçage préalable a été réalisé avec un traceur inerte afin de connaître les caractéristiques hydrodynamiques de la colonne : une solution de 0,5 mL de tritium à  $3,7 \cdot 10^8 \text{ Bq.L}^{-1}$  a été injectée instantanément en amont de la colonne, et l'activité du tritium en aval a été mesurée continuellement par scintillation (Packard Flo-One). La courbe de percée (figure 39) a ensuite été ajustée à l'équation d'advection-dispersion simple par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel CXTFIT 2.0 (Toride et al., 1995).





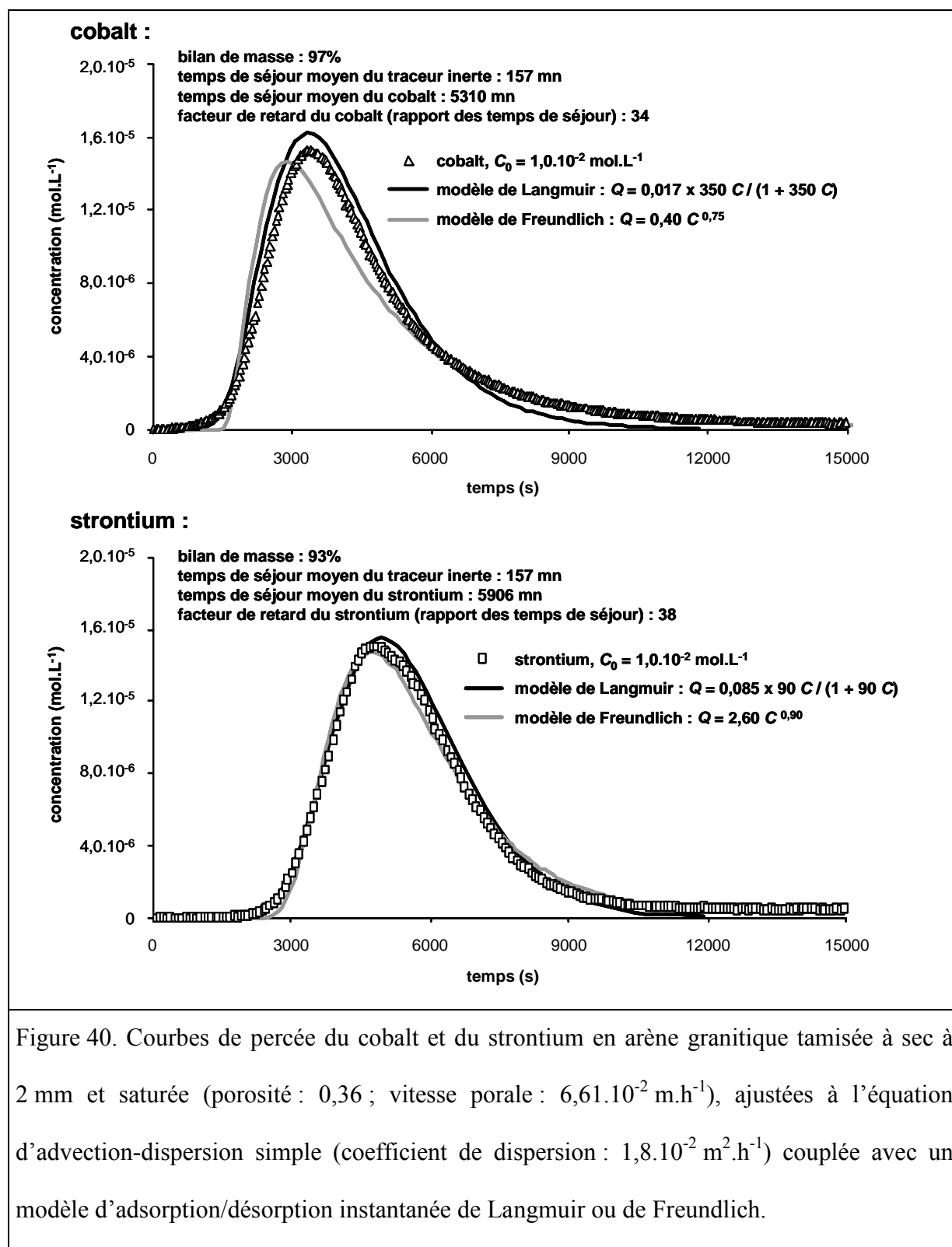
La courbe de percée du traceur inerte s'ajuste correctement à l'équation d'advection-dispersion simple, démontrant l'homogénéité du milieu. Les traçages du cobalt et du strontium ont ensuite été réalisés l'un après l'autre de la façon suivante : une solution de 0,5 mL de chlorure de cobalt :  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (respectivement : de chlorure de strontium :  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dopée au cobalt 57 (respectivement : au strontium 85) à  $3,7 \cdot 10^8 \text{ Bq.L}^{-1}$  a été injectée instantanément en amont de la colonne. La concentration en aval a été mesurée continuellement par comptage gammamétrique (Packard Flo-One). Tandis que la courbe de percée du traceur inerte est presque symétrique, celles du cobalt et du strontium sont nettement asymétriques (figure 40), ce qui peut s'expliquer par la non-linéarité de l'isotherme d'adsorption ou par l'existence de cinétiques réactionnelles. L'ajustement a donc été effectué avec les modèles d'adsorption et de désorption instantanées de Langmuir (équation 24) et de Freundlich (équation 25) couplés à l'équation-d'advection dispersion simple, en conservant les paramètres hydrodynamiques obtenus avec la courbe de percée du traceur inerte (figure 39).

$$\text{équation 24 : } Q = Q_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

$Q$  : concentration de contaminant adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $Q_{\max}$  : concentration maximale de contaminant pouvant être adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $K_L$  : constante d'affinité de Langmuir ( $\text{L.mol}^{-1}$ ),  $C$  : concentration de contaminant restant en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

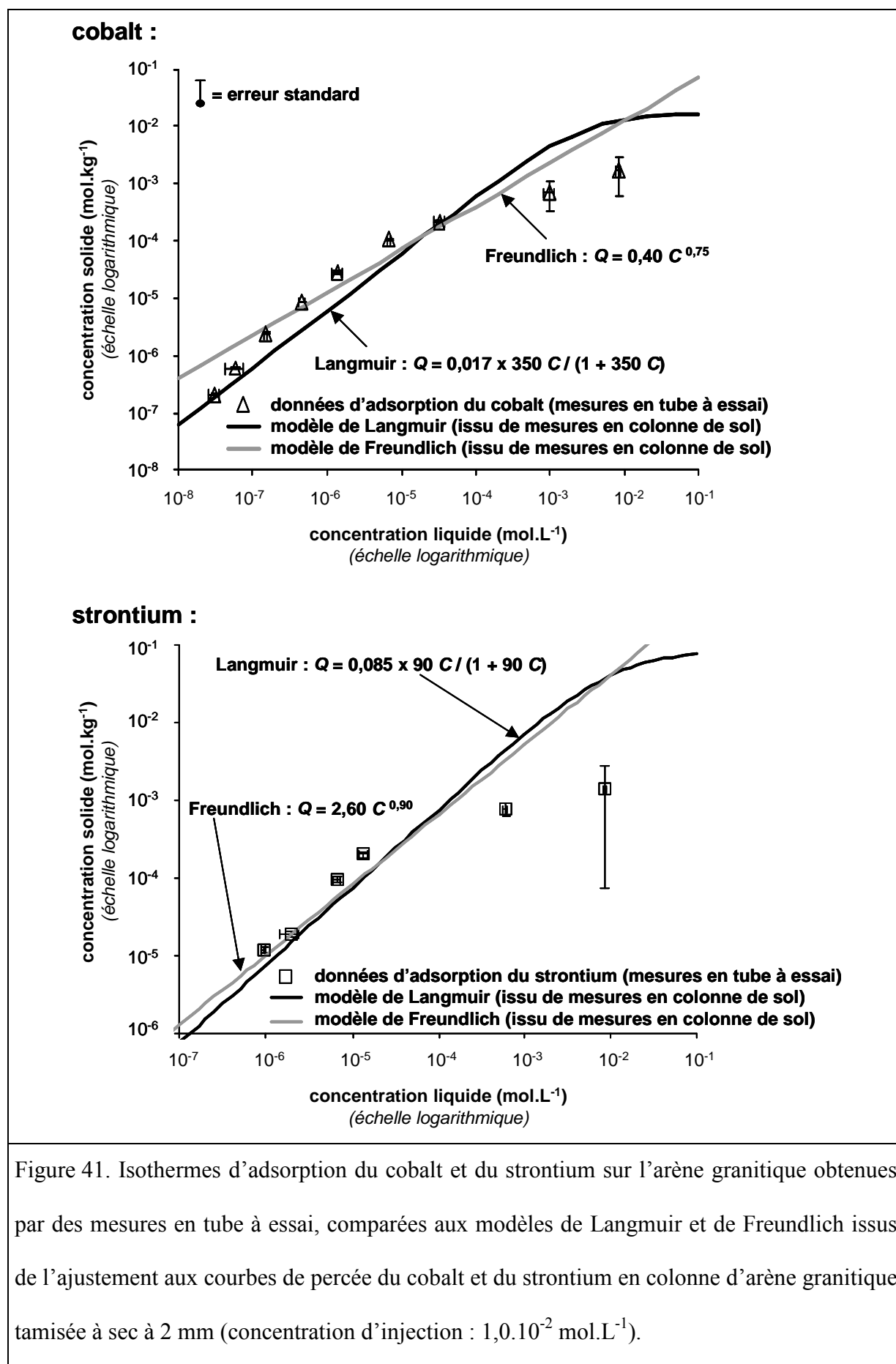
$$\text{équation 25 : } Q = K_F C^n$$

$Q$  : concentration de contaminant adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $K_F$  : constante d'affinité de Freundlich,  $n$  : constante de capacité de Freundlich,  $C$  : concentration de contaminant restant en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).



Chacun des deux modèles reproduit convenablement la forme des courbes de percée. Cependant, pour les deux éléments, le modèle de Langmuir reproduit mieux la forme de la courbe pour les concentrations élevées, tandis que le modèle de Freundlich reproduit mieux la

forme de la traînée. Ceci confirme l'inadéquation de seulement l'un des deux modèles pour décrire la forme de l'isotherme d'adsorption sur toute la gamme de concentration (figure 41). Le modèle de Langmuir fournit un coefficient de partage à l'origine (cobalt :  $Q_{max} \times K_L = 5,95 \text{ L.kg}^{-1}$  ; strontium :  $Q_{max} \times K_L = 7,65 \text{ L.kg}^{-1}$ ) du même ordre de grandeur que celui issu des mesures en tube à essai ( $15 \text{ L.kg}^{-1}$ ). La capacité maximale d'adsorption (cobalt :  $Q_{max} = 1,7.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$  ; strontium :  $Q_{max} = 8,5.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ) est nettement supérieure à celle obtenue en tubes à essai (entre  $7.10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $2.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ ), mais reste du même ordre de grandeur que la capacité d'échange cationique ( $2,9.10^{-2} \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$ ).

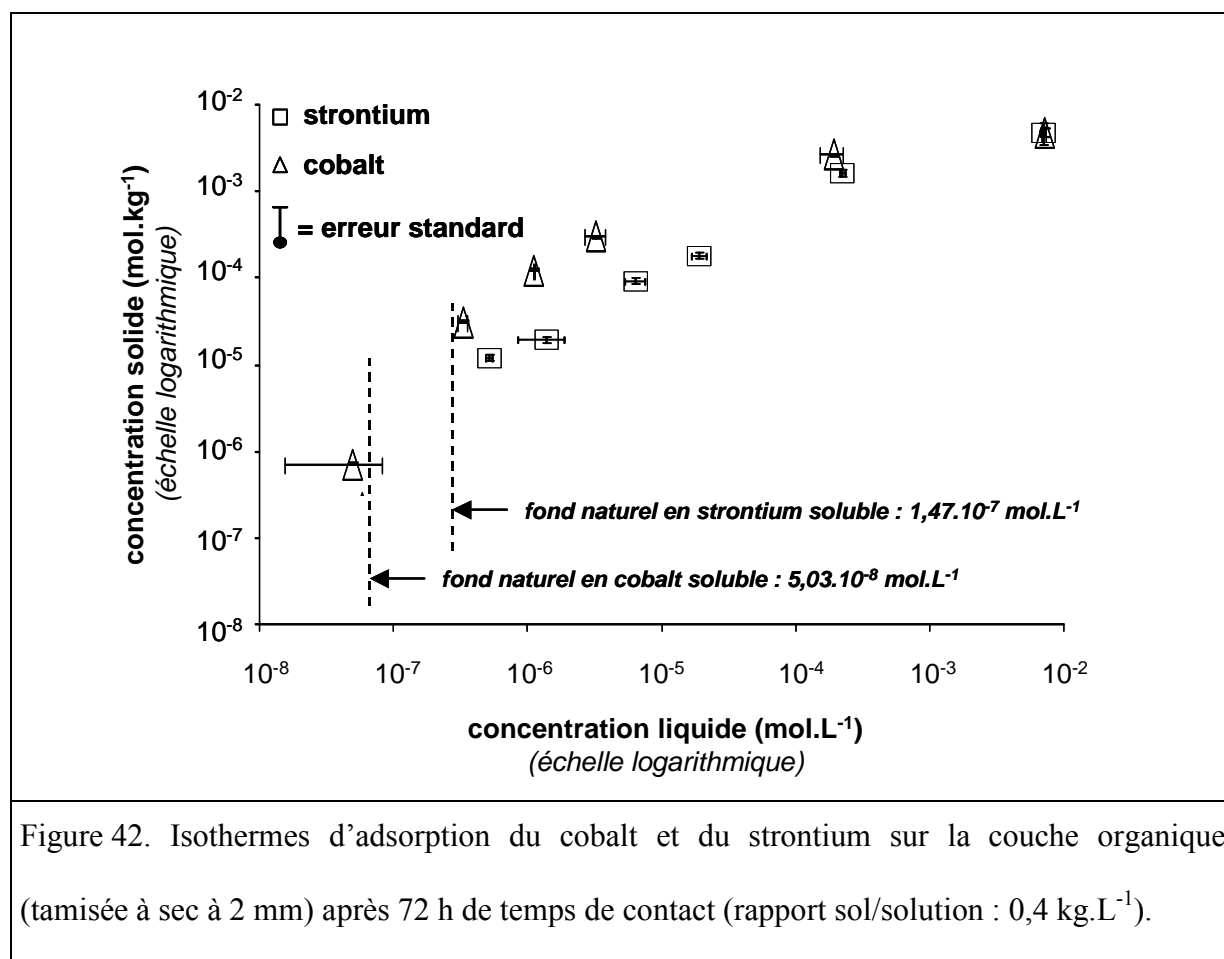


En conclusion, l'adéquation entre les mesures d'adsorption en tube à essai et les modélisations à partir des courbes de percée en colonne est moyenne mais demeure acceptable pour les deux éléments. Il ne semble donc pas nécessaire d'invoquer l'existence de cinétiques réactionnelles pour expliquer la forme de l'isotherme d'adsorption du cobalt sur l'arène granitique pour les conditions de pH et de temps de séjour utilisées ici. En faisant cette hypothèse et en se basant sur les temps de séjour de chaque élément, les expérimentations en colonne suggèrent que la rétention du strontium est un peu supérieure à celle du cobalt dans la gamme de concentrations étudiée, ce qui n'avait pas pu être mis en évidence par les mesures en tube à essai.

#### **4.1.2. Isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sur la couche organique**

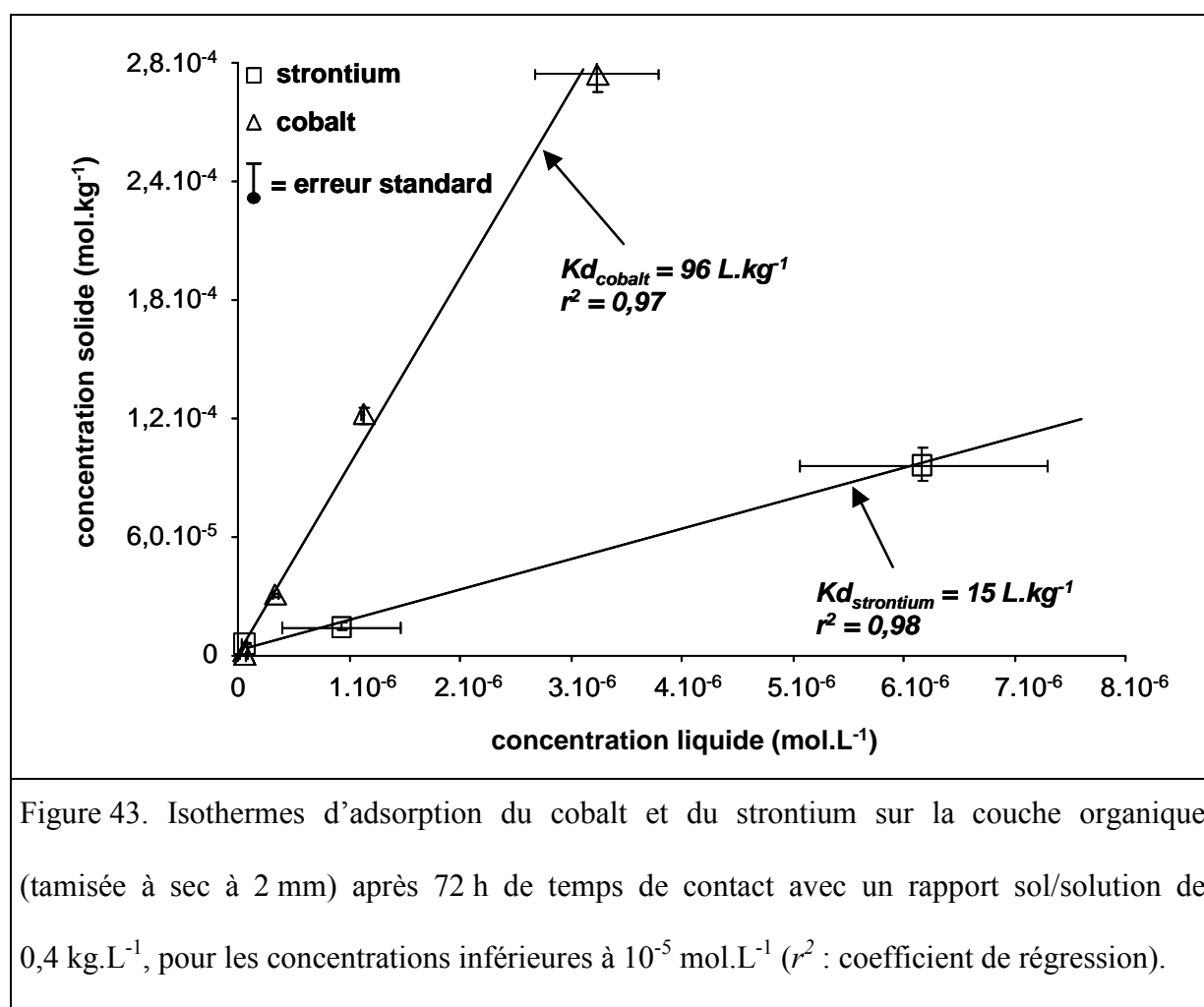
---

L'adsorption du cobalt et du strontium sur la couche organique a été mesurée selon le même mode opératoire et avec les mêmes concentrations initiales que pour l'arène granitique (paragraphe 4.1.1., p.124), ce qui a permis de construire les isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium (figure 42).



Contrairement à l'arène granitique, les isothermes du cobalt et du strontium sur la couche organique sont distinctes : la concentration de cobalt adsorbé est environ 5 fois plus grande que celle du strontium pour toutes les concentrations inférieures à la concentration de saturation. La couche organique a donc des sites d'adsorption d'affinité spécifique pour le cobalt que ne possède pas l'arène granitique. Or le cobalt est connu pour être spécifiquement complexé par les matières organiques car c'est un métal de transition (paragraphe 2.1.1.2.3., p.64 ; Tiller et al., 1969 ; Buchter et al., 1989 ; Bangash et al., 1992 ; Prado & Airoidi, 2003). Cela explique peut-être la différence d'affinité entre le cobalt et le strontium pour la couche organique qui n'est pas observée pour l'arène granitique. En revanche, les deux éléments saturent la couche organique pour des concentrations similaires comprises entre  $8.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $3.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Etant donné que ces éléments sont divalents, cette gamme

de concentration de saturation est un peu basse mais cependant cohérente avec la capacité d'échange cationique de la couche organique ( $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_c.\text{kg}^{-1}$ ). Comme pour l'arène granitique, les deux isothermes sont faiblement concaves en coordonnées logarithmiques, ce qui signifie qu'elles sont fortement concaves en coordonnées linéaires. Les modèles de Freundlich et de Langmuir n'ont pas permis de décrire correctement la forme de l'isotherme sur toute la gamme de concentration. Mais comme pour l'arène granitique, les deux isothermes peuvent être considérées comme linéaires en dessous de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (figure 43).



Alors que la couche organique et l'arène granitique sont de nature différente, les coefficients de partage du strontium pour ces deux sols sont égaux ( $15 \text{ L.kg}^{-1}$ ). En revanche, le coefficient de partage du cobalt pour la couche organique ( $96 \text{ L.kg}^{-1}$ ) est 6 fois supérieur à celui obtenu pour l'arène granitique ( $15 \text{ L.kg}^{-1}$ ). Ces résultats mettent encore en évidence l'affinité

spécifique du cobalt pour les matières organiques (Tiller et al., 1969 ; Buchter et al., 1989 ; Bangash et al., 1992 ; Prado & Airoidi, 2003). Les coefficients de partage de ces deux éléments pour la couche organique font partie des valeurs les plus basses rencontrées dans la littérature pour ce type de sol (International Atomic Energy Agency, 1994). Il est probable que le pH bas de la couche organique ait pour conséquence une protonation des charges de surface fonctionnelles, ce qui expliquerait que la capacité d'échange cationique (paragraphe 2.1.2.5., p.83) et les coefficients de partage sont peu élevés.

Ce résultat peut être exploité pour l'étude des transferts de contaminants dans l'intégralité du sol (couche organique comprise). Cependant, la plupart des autres parcelles du site ne possèdent pas de couche organique, et l'arène granitique affleure. Par la suite, les transferts de contaminants ne seront étudiés qu'en arène granitique.

### **4.1.3. Influence du pH sur les isothermes d'adsorption**

---

L'adsorption du cobalt sur les sols est fortement dépendante du pH (paragraphe 2.1.1.2.3., p.63 ; Fujikawa & Fukui, 1997 ; Barrow & Whelan, 1998 ; Wang et al., 2001). En outre, la phase solide des sols possède des charges protonables, si bien que la capacité d'échange cationique augmente avec le pH (ex. : McBride, 1994, p.95-117 ; Charlet & Schlegel, 1999).

Cette influence du pH a été testée par des mesures d'adsorption du cobalt en tube à essai : 10 g d'arène granitique tamisée à sec à 2 mm ont été mélangés à 25 mL de solution de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  dopée au cobalt 57 ( $3,7 \cdot 10^8 \text{ Bq.L}^{-1}$ ). La suspension a été séparée en deux flacons. Le premier flacon n'a subi aucun changement, tandis que de l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été ajouté dans le second flacon pour ajuster le pH à 7,0. Les suspensions ont ensuite été agitées pendant 72 h à 20°C, puis centrifugées et filtrées. Les concentrations de cobalt restant en solution ont été mesurées par comptage



gammamétrie (Packard Tri-Carb 1600CA). Les concentrations de cobalt adsorbé sur le sol ont été calculées selon l'équation 10 (paragraphe 2.2.1., p.85). Au pH du sol (environ 4,5), le coefficient de partage obtenu est de  $36 \text{ L.kg}^{-1}$ , alors qu'il est 4 fois plus élevé ( $154 \text{ L.kg}^{-1}$ ) à  $\text{pH} = 7,0$  (Szenknect et al., 2005c). Ceci confirme l'influence majeure du pH sur l'adsorption du cobalt.

## **4.2. VITESSES D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION**

---

### **4.2.1. Mise en évidence d'une hystérèse cinétique**

---

Un traçage de cobalt a été réalisé avec le dispositif lysimétrique (paragraphe 2.2.4., p.95) dans l'arène granitique soumise à un flux constant de  $1,56.10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$ . (mêmes conditions que celles décrites au paragraphe 3.3.4., p.117). Il n'a pas été possible de fabriquer de grandes quantités de solution artificielle en équilibre ionique avec le sol, et c'est donc l'eau du réseau public qui a été utilisée en remplacement. Un rinçage important du lysimètre a été effectué avant le traçage, si bien que le sol était en équilibre avec l'eau du réseau public à  $\text{pH} = 6,5$ . Ce pH est significativement différent de celui du sol (environ 4,5 : paragraphe 2.1.2.5., p.80) et les conséquences de cette différence seront discutées ultérieurement (paragraphe 4.2.2.1.2., p.150). Une solution de 400 mL de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ) à  $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , préparée dans l'eau ultra-pure, a été injectée instantanément, puis la concentration en cobalt a été mesurée en aval par ICP-MS (Hewlett-Packard 4500) toutes les heures durant les trois premiers jours puis une fois par jour durant 120 jours. Parmi tous les prélèvements réalisés en aval, aucun ne présentait de concentration en cobalt supérieure au fond naturel soluble du sol. Une autopsie du lysimètre a donc été réalisée par tranches successives de 10 cm de profondeur sur chacune desquelles ont été mesurées la teneur eau eau et la masse volumique apparente (par pesée), ainsi que la concentration en cobalt total (figure 44) par dissolution du sol à l'acide fluorhydrique concentré à chaud.

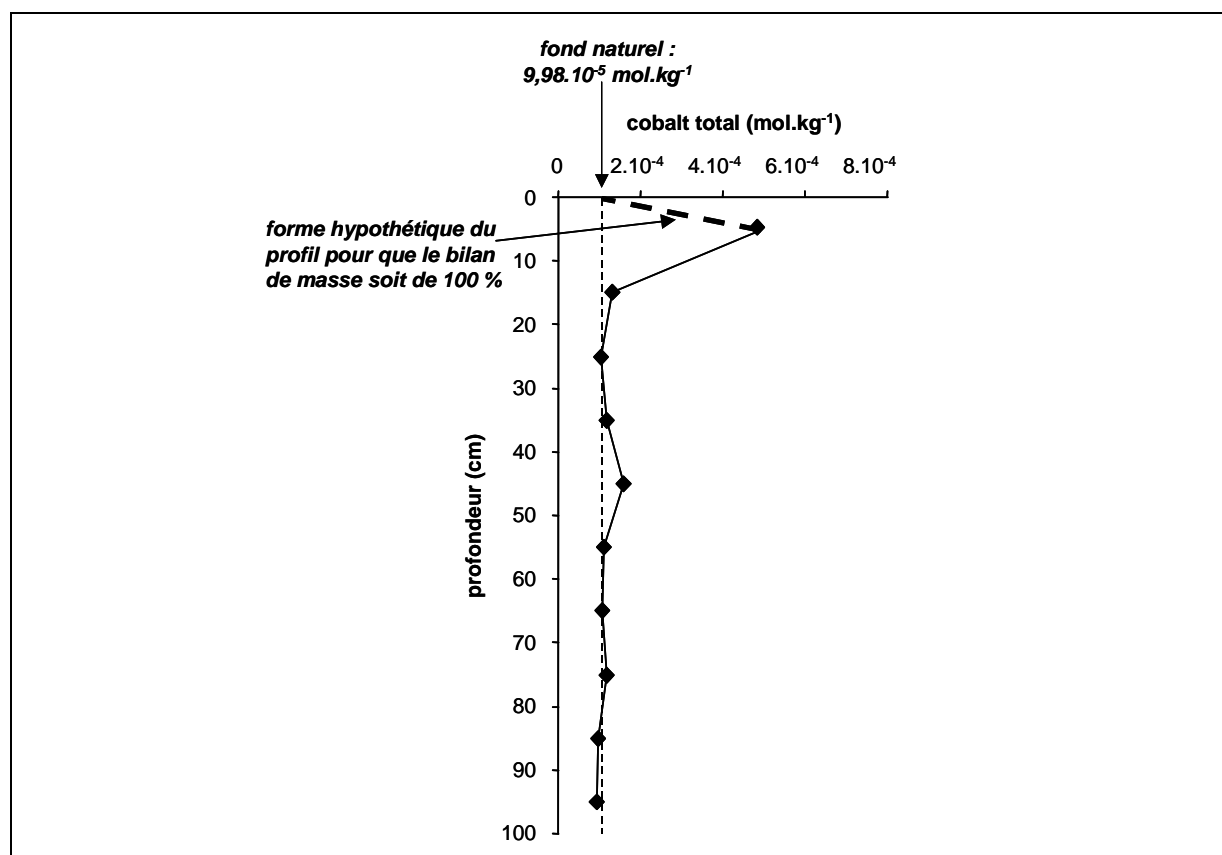
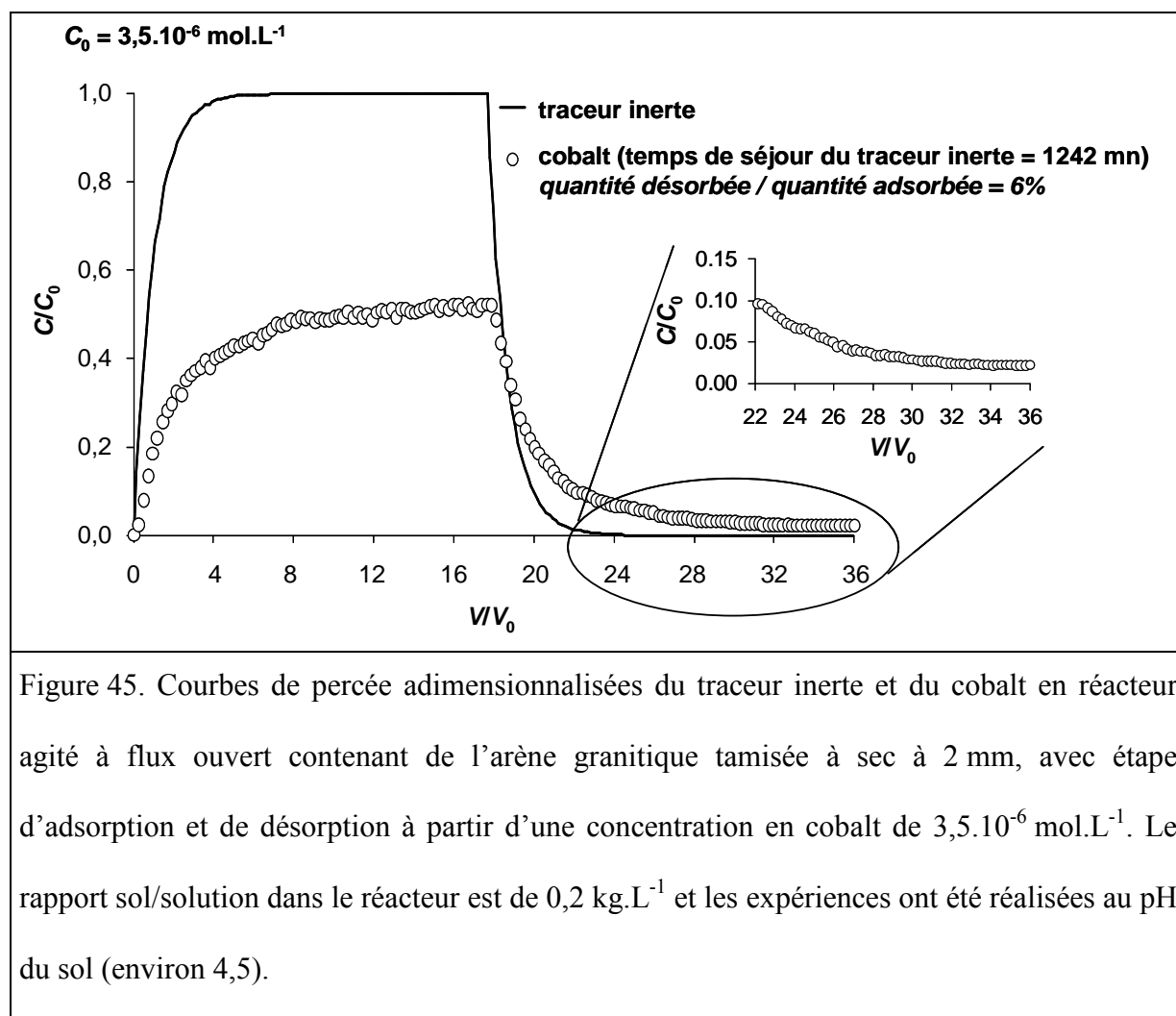


Figure 44. Profil vertical de cobalt total dans l'arène granitique non-remaniée au bout de 120 jours de traçage en lysimètre après une injection instantanée à  $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le sol a été préalablement équilibré avec l'eau du réseau public à  $\text{pH} = 6,5$  et le flux a été maintenu à  $1,56.10^{-2} \text{ m.h}^{-1}$  durant le traçage.

Le facteur de retard du cobalt par rapport au traceur inerte (équation 20, paragraphe 2.2.6., p.102) a été comparé au facteur de retard calculé à partir du coefficient de partage mesuré en tube à essai (équation 18, paragraphe 2.2.3., p.94). Bien que basée sur la linéarité de l'isotherme, cette équation permet de calculer la limite supérieure du facteur de retard si (i) l'isotherme est concave et (ii) les réactions d'adsorption et de désorption sont instantanées par rapport au temps de séjour du traceur inerte. Sachant que le coefficient de partage mesuré en tube à essai à  $\text{pH} = 7,0$  est de  $154 \text{ L.kg}^{-1}$  pour une concentration de  $2,0.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  (paragraphe 4.1.3., p.136), et en supposant que la concavité de l'isotherme est également vérifiée à  $\text{pH} = 7,0$ , ce coefficient de partage constitue une valeur maximale. Le facteur de

retard maximal ainsi obtenu est de 740. Comme le temps de séjour moyen du traceur inerte dans le lysimètre est de 16,56 h (paragraphe 3.3.4., p.117), le temps de séjour moyen du cobalt devrait être au minimum de 511 jours si les réactions d'adsorption et de désorption sont instantanées. Or, au bout de 123 jours de traçage, le pic de concentration est à moins de 10 cm de profondeur. Par extrapolation, il atteindrait la sortie du lysimètre (100 cm de profondeur) après 1230 jours, c'est-à-dire au bout d'un temps 2 fois plus grand que les 511 jours précédemment estimés. Il est donc possible qu'une hystérèse cinétique (désorption significativement plus lente que l'adsorption) soit responsable d'une vitesse de transfert plus basse que ce qui est prédit par la limite supérieure du coefficient de partage à l'équilibre.

Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences ont été menées en réacteur agité à flux ouvert (paragraphe 2.2.2., p.88). L'arène granitique tamisée à sec à 2 mm a été mise en suspension dans le réacteur. Pour des raisons matérielles, le rapport sol/solution ( $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$ ) était différent de celui utilisé en tube à essai ( $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ ), mais des expériences complémentaires en tube à essai avec un rapport de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$  ont fourni des résultats identiques. Le sol a été rincé avec une solution d'eau artificiellement reconstituée à partir de la composition de l'eau en équilibre avec l'arène granitique (tableau 1, paragraphe 2.1.2.5., p.82), mais en conservant le pH du sol (environ 4,5). Puis l'eau artificiellement reconstituée contenant du chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a été injectée continuellement avec un temps de séjour moyen du traceur inerte de 1242 mn. Enfin, la concentration d'injection a été ramenée à zéro quand la quantité de solution injectée avait atteint environ 17 volumes de liquide dans le réacteur, afin de suivre l'étape de désorption. La concentration de cobalt en sortie de réacteur a été mesurée continuellement par ICP-MS (Hewlett-Packard 4500). La courbe de percée est présentée sur la figure 45. Le rapport entre la quantité désorbée et la quantité adsorbée a été calculé selon la méthode décrite par la figure 22 (paragraphe 2.2.2., p.90).



La quantité de cobalt désorbé est nettement inférieure à la quantité de cobalt adsorbé. On peut donc parler de « pseudo-irréversibilité » (figure 22, paragraphe 2.2.2., p.90). En réalité, toute réaction est totalement réversible à long terme, comme en témoigne la traînée épaisse de la courbe (le bruit de fond étant proche de zéro). Il est donc possible que la quantité désorbée puisse égaler la quantité adsorbée pour une durée de désorption suffisamment grande. Néanmoins, le fait que la quantité désorbée n'excède pas 6% de la quantité adsorbée pour des durées d'adsorption et de désorption équivalentes prouve l'existence d'une hystérèse cinétique importante : la désorption est significativement plus lente que l'adsorption.

## 4.2.2. Mise en évidence de réactions rapides et lentes

L'expérience en réacteur agité à flux ouvert (paragraphe 4.2.1., p.138), a été renouvelée, mais avec un temps de séjour moyen du traceur inerte réduit à 68 mn au lieu de 1242 mn. Les résultats des deux expériences ont été comparés (figure 46).

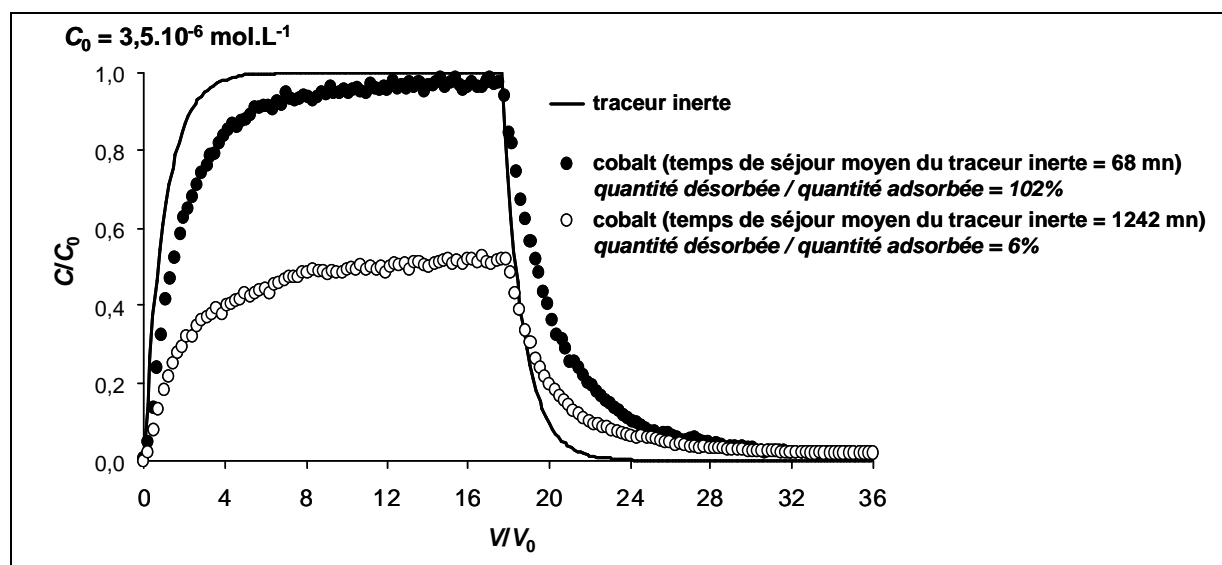


Figure 46. Courbes de percée adimensionnalisées du traceur inerte et du cobalt en réacteur agité à flux ouvert contenant de l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm, avec étape d'adsorption et de désorption à partir d'une concentration en cobalt de  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , pour deux temps de séjour moyens différents du traceur inerte. Le rapport sol/solution dans le réacteur est de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$  et les expériences ont été réalisées au pH du sol (environ 4,5).

En passant d'un temps de séjour moyen du traceur inerte de 68 mn à 1242 mn, la concentration de cobalt est presque 2 fois plus basse à la fin de l'étape d'adsorption. Par conséquent, une partie des réactions d'adsorption est rapide et peut s'effectuer indifféremment pour un temps de séjour du traceur inerte de 68 mn ou de 1242 mn, tandis qu'une autre partie est lente et ne peut s'effectuer que pour un temps de séjour de 1242 mn. De ce fait, l'hystérèse cinétique est 17 fois moins importante pour le temps de séjour moyen de 68 mn comparé au temps de séjour moyen de 1242 mn (102% de quantité désorbée contre 6% respectivement).

#### 4.2.2.1. Facteurs influençant la proportion des réactions rapides et lentes

---

Afin de quantifier la proportion des réactions rapides et lentes et de déterminer les temps réactionnels, deux modèles ont été utilisés :

- Le premier modèle, dénommé ultérieurement **modèle « instantané »**, suppose que l'isotherme d'adsorption est linéaire et que l'adsorption et la désorption sont instantanées, si bien que la concentration de contaminant adsorbé ne dépend que du coefficient de partage à l'équilibre (équation 26).

$$\text{équation 26 : } Q = Kd C$$

$Q$  : concentration du contaminant adsorbé sur le sol ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),  $Kd$  : coefficient de partage sol/solution du contaminant ( $\text{L.kg}^{-1}$ ),  $C$  : concentration du contaminant restant en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

En réacteur agité à flux ouvert, la courbe de percée du contaminant pour l'étape d'adsorption vérifie alors l'équation 27.

$$\text{équation 27 : } \frac{C}{C_0} = 1 - \exp\left(\left(\frac{-(t-t_0)}{t_s}\right) \frac{1}{1 + \frac{m}{V_0} Kd}\right)$$

$C$  : concentration à la sortie du réacteur ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $C_0$  : concentration d'injection ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $\exp$  : fonction exponentielle,  $m$  : masse de sol dans le réacteur (kg),  $V_0$  : volume de solution à l'intérieur du réacteur (L),  $Kd$  : coefficient de partage sol/solution du contaminant ( $\text{L.kg}^{-1}$ ),  $t$  : temps (s),  $t_0$  : instant de début d'injection du contaminant (s),  $t_s$  : temps de séjour moyen du traceur inerte (s).

Et la courbe de percée pour l'étape de désorption vérifie l'équation 28.

$$\text{équation 28 : } \frac{C}{C_0} = \exp\left(\left(\frac{-(t-t_1)}{t_s}\right) \frac{1}{1 + \frac{m}{V_0} Kd}\right)$$

$t_1$  : temps de début de désorption (s).

- Le deuxième modèle, dénommé ultérieurement **modèle « cinétique »** suppose que l'isotherme d'adsorption est linéaire et que deux réactions ont lieu : l'une est instantanée pour la phase d'adsorption et de désorption (équation 29), tandis que l'autre est une réaction d'adsorption lente et irréversible de premier ordre (équation 30).

$$\text{équation 29 : } Q = Kd_{rev} C$$

$Q$  : concentration du contaminant adsorbé sur le sol par la réaction instantanée ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ),

$Kd_{rev}$  : coefficient de partage sol/solution du contaminant pour la réaction instantanément réversible ( $\text{L.kg}^{-1}$ ),  $C$  : concentration du contaminant restant en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$$\text{équation 30 : } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-\ln(2)}{t_{ads}} C$$

$\ln$  : fonction logarithme népérien,  $t_{ads}$  : temps de demi-réaction d'adsorption lente (s).

En tube à essai, l'évolution de concentration en fonction du temps vérifie l'équation 31.

$$\text{équation 31 : } \frac{C}{C_0} = \frac{C_{rev}}{C_0} \exp\left(\frac{-\ln(2)}{t_{ads}}(t-t_0)\right)$$

$C_{rev}$  : concentration d'équilibre de la réaction instantanément réversible ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

En réacteur agité à flux ouvert, la courbe de percée du contaminant pour l'étape d'adsorption vérifie l'équation 32.

$$\text{équation 32 : } \frac{C}{C_0} = \left( \frac{1}{1 + \frac{t_s \ln(2)}{t_{ads}}} \right) \left( 1 - \exp \left( \left( \frac{-(t-t_0)}{t_s} \right) \frac{1 + \frac{t_s \ln(2)}{t_{ads}}}{1 + \frac{m}{V_0} Kd_{rev}} \right) \right)$$

Et la courbe de percée en réacteur agité à flux ouvert pour l'étape de désorption vérifie l'équation 33.

$$\text{équation 33 : } \frac{C}{C_{max}} = \exp \left( \left( \frac{-(t-t_1)}{t_s} \right) \frac{1}{1 + \frac{m}{V_0} Kd_{rev}} \right)$$

$C_{max}$  : concentration maximale atteinte lors de l'étape d'adsorption (mol.L<sup>-1</sup>).

#### 4.2.2.1.1. Influence de la concentration

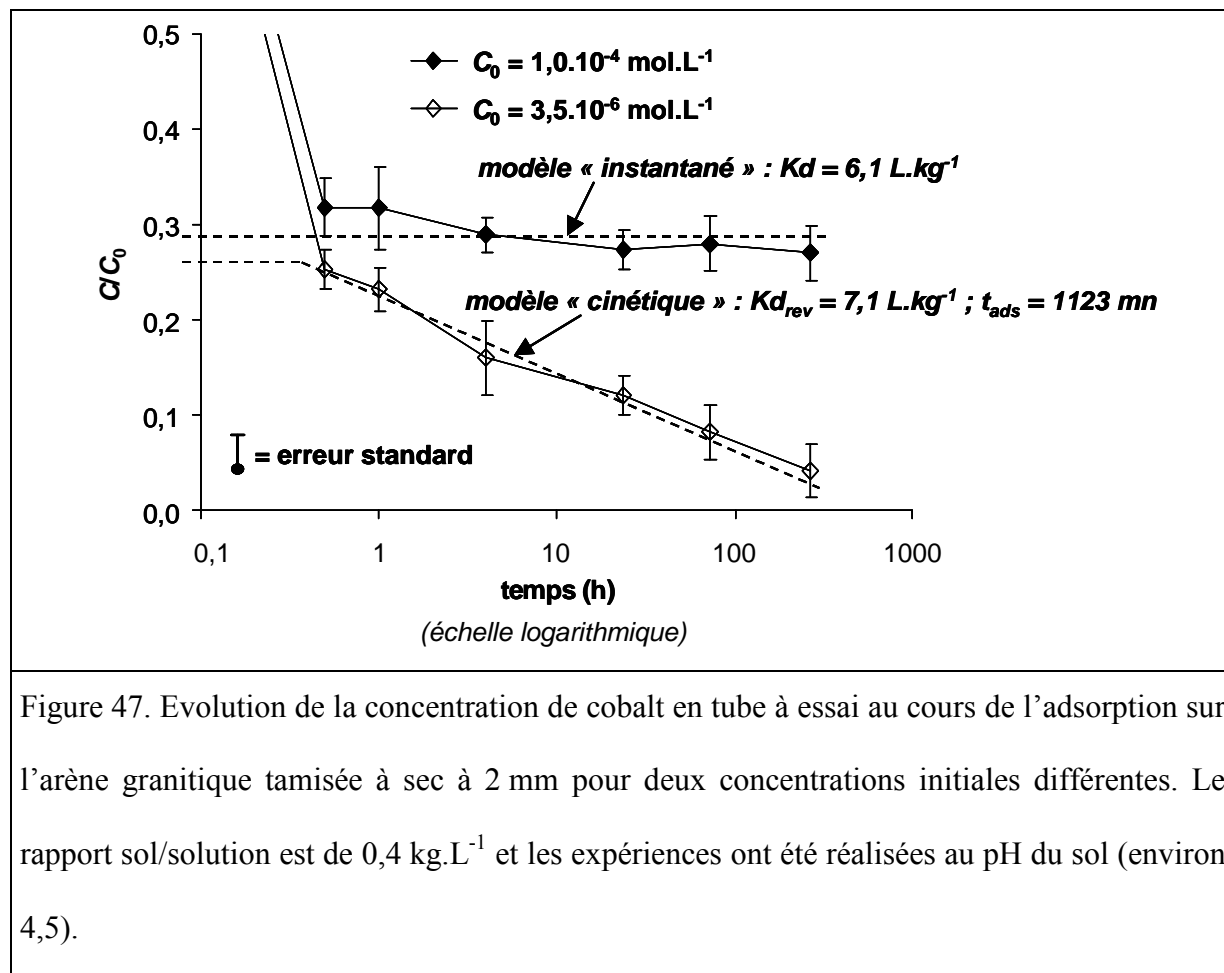
---

Les réactions lentes d'adsorption ou de désorption sont liées à des sites réactionnels (paragraphe 1.2.2., p.43). Selon la proportion entre les sites de réactions lentes et rapides ainsi que leur affinité pour le contaminant, l'expression des sites de réactions lentes peut être majoritaire ou au contraire masquée par celle des sites de réaction rapide en fonction de la concentration de contaminant.

Des mesures de cinétique d'adsorption du cobalt sur l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm ont été effectuées en tube à essai, avec le même rapport sol/solution que pour les mesures d'isothermes d'adsorption (0,4 kg.L<sup>-1</sup>). Les concentrations initiales en chlorure de cobalt (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) étaient de 3,5.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 1,0.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. La concentration restant



en solution a été mesurée par ICP-MS (Hewlett-Packard 4500) pour un temps de contact de 0,5 h, 1 h, 4 h, 24 h, 72 h et 264 h. Pour chaque temps de contact, 5 répétitions ont été effectuées. Les résultats sont présentés sur la figure 47.



Pour une concentration initiale de  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , la réaction rapide est associée à une réaction lente de premier ordre et le modèle « cinétique » est donc approprié. Le temps de demi-réaction est d'environ 19 h, ce qui justifie a posteriori le choix d'un temps de contact de 72 h pour l'obtention de l'isotherme par les mesures en tube à essai (figure 37, paragraphe 4.1.1., p.125). Pour une concentration initiale de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , une réaction rapide permet d'atteindre l'équilibre dès la première demi-heure et le modèle « instantané » est donc adéquat. Ces résultats montrent que la proportion des réactions lentes d'adsorption diminue avec la concentration.

L'expérience en réacteur agité à flux ouvert (paragraphe 4.2.1., p.138), a été renouvelée avec une concentration initiale de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , et comparée aux résultats obtenus avec une concentration initiale de  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (paragraphe 4.2.2., p.140) pour les mêmes temps de séjour moyens du traceur inerte : 68 mn et 1242 mn (figure 48). Lorsque la concentration en fin d'étape d'adsorption était proche de la concentration d'injection, le modèle « instantané » a été préféré. Sinon, c'est le modèle « cinétique » qui a été ajusté.

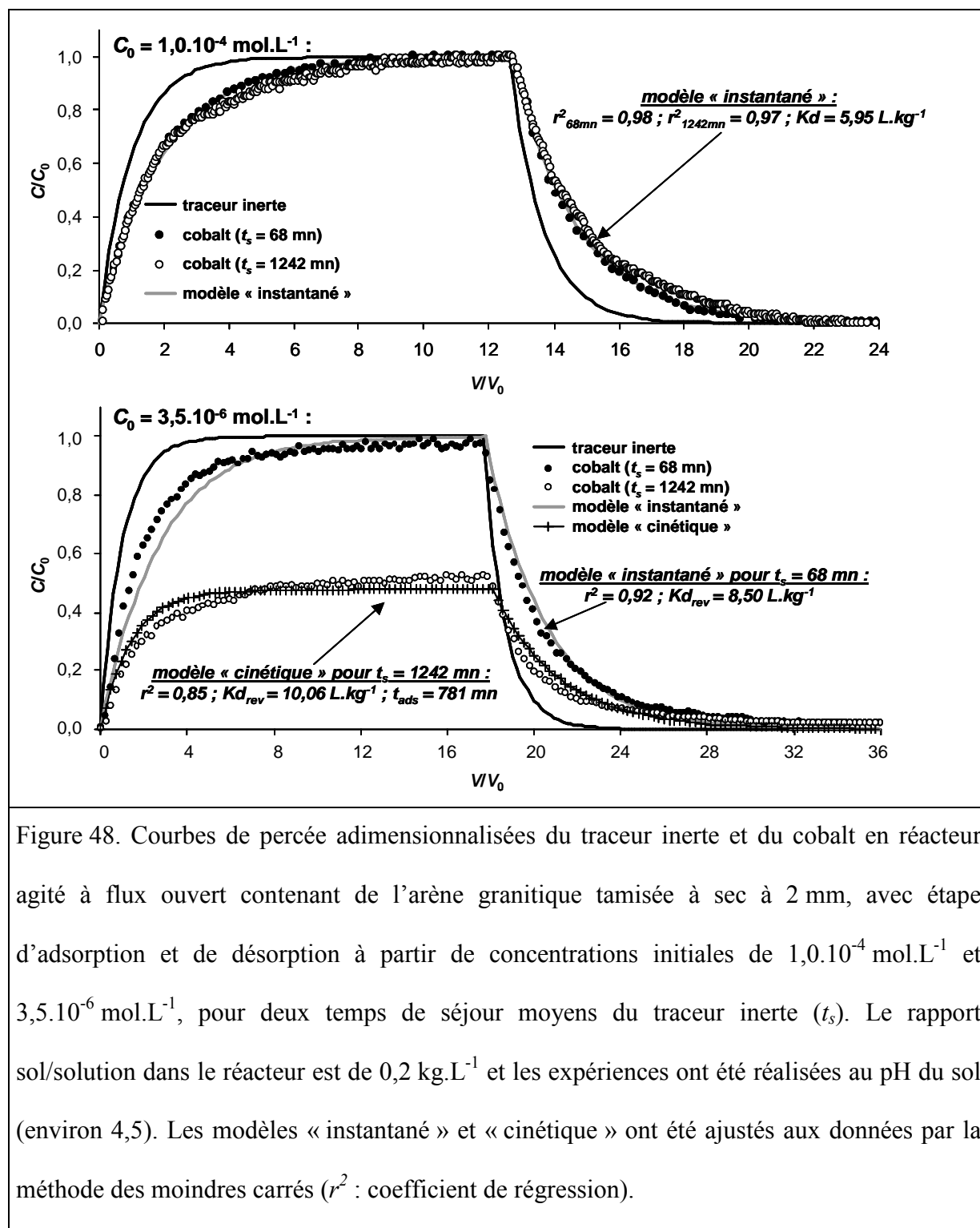


Figure 48. Courbes de percée adimensionnalisées du traceur inerte et du cobalt en réacteur agité à flux ouvert contenant de l'arène granitique tamisée à sec à 2 mm, avec étape d'adsorption et de désorption à partir de concentrations initiales de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , pour deux temps de séjour moyens du traceur inerte ( $t_s$ ). Le rapport sol/solution dans le réacteur est de  $0,2 \text{ kg.L}^{-1}$  et les expériences ont été réalisées au pH du sol (environ 4,5). Les modèles « instantané » et « cinétique » ont été ajustés aux données par la méthode des moindres carrés ( $r^2$  : coefficient de régression).

Pour une concentration initiale de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , les courbes obtenues avec deux temps de séjour différents sont confondues et le modèle « instantané » fournit un bon ajustement. A cette concentration, la proportion de réactions lentes est donc négligeable, tant pour l'adsorption que pour la désorption. Ce résultat est concordant avec les données obtenues par

les mesures en tube à essai (figure 47). En outre, le coefficient de partage issu de l'ajustement ( $5,95 \text{ L.kg}^{-1}$ ) est également semblable à celui obtenu en tube à essai (environ  $6 \text{ L.kg}^{-1}$ ). Avec un temps de séjour moyen du traceur inerte de 1242 mn, le temps de demi-réaction fourni par l'ajustement au modèle « cinétique » (781 mn) est proche du temps de demi-réaction ajusté aux données obtenues en tube à essai (1123 mn). Un temps de contact de 1242 mn entre le traceur inerte et l'arène granitique est donc suffisant pour que les réactions lentes d'adsorption du cobalt puissent se produire. Par ailleurs, la quantité adsorbée est significativement plus importante avec un temps de séjour moyen de 1242 mn qu'avec un temps de séjour moyen de 68 mn, ce qui soutient l'hypothèse d'existence de réactions lentes. Il est à noter que l'ajustement des courbes de percée au modèle « instantané », pour une concentration d'injection de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , est satisfaisant alors que ce modèle est basé sur une isotherme d'adsorption linéaire. Or les mesures en tube à essai et en colonne de sol tamisé ont montré que l'isotherme est nettement non-linéaire à cette concentration (figure 37, paragraphe 4.1.1., p.125). Il est possible que la non-linéarité de l'isotherme, bien qu'avérée, ne soit pas assez importante à cette concentration pour que l'ajustement au modèle à isotherme linéaire en soit notablement affecté.

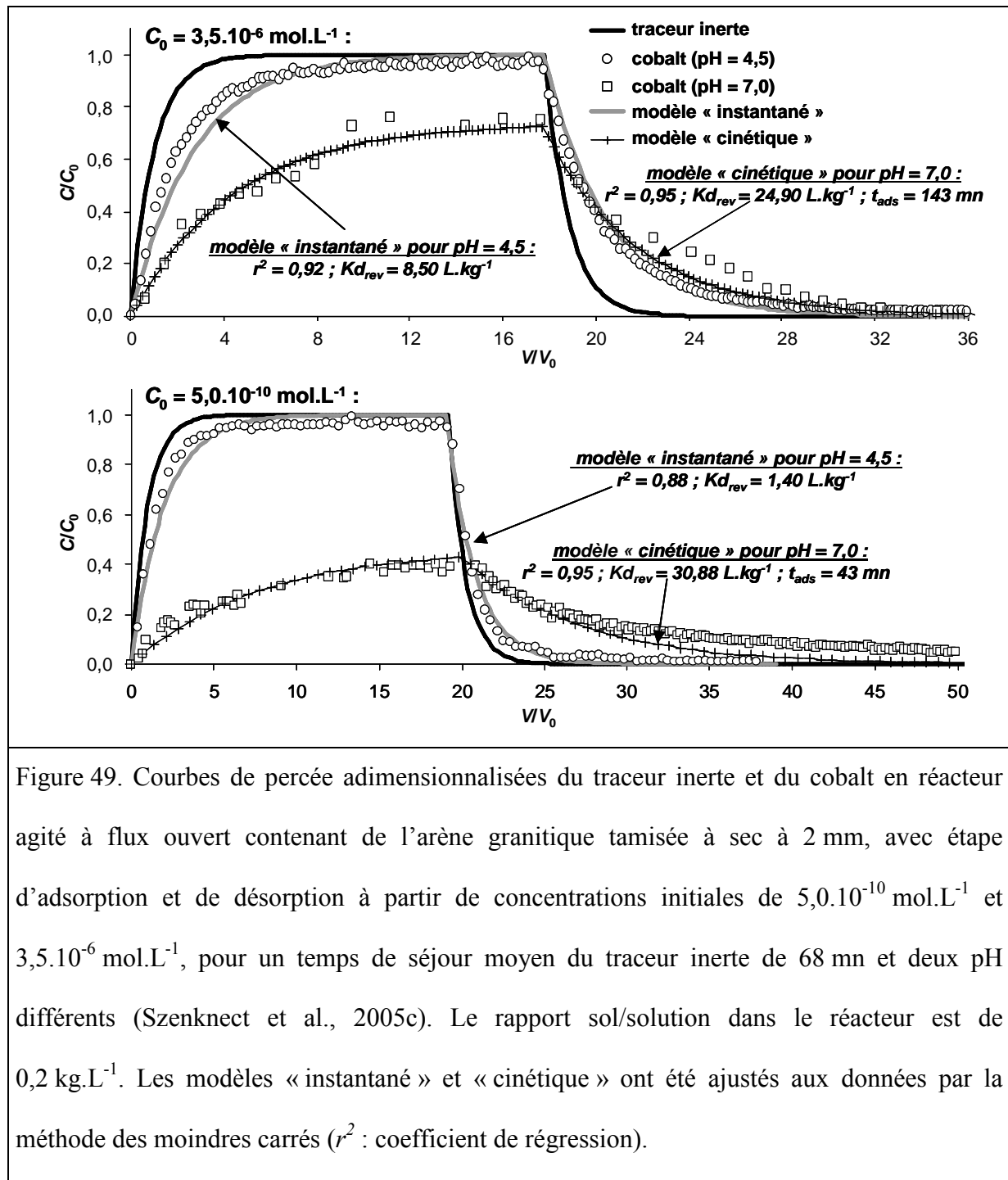
En conclusion, les expériences en tube à essai et en réacteur agité à flux ouvert ont montré que la proportion de réactions lentes d'adsorption et de désorption du cobalt par rapport aux réactions rapides diminue lorsque la concentration augmente. Au pH du sol, les réactions lentes sont négligeables pour des concentrations de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et deviennent majoritaires pour des concentrations inférieures à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus en tube à essai sont concordants avec ceux obtenus en réacteur agité à flux ouvert, tant pour les coefficients de partage que pour les temps de demi-réaction.

#### 4.2.2.1.2. Influence du pH

---

L'influence majeure du pH sur la quantité de cobalt adsorbé à l'équilibre est classiquement observée (Fujikawa & Fukui, 1997 ; Barrow & Whelan, 1998 ; Wang et al., 2001) et a été mise en évidence par des mesures en tube à essai (paragraphe 4.1.3., p.135). L'objectif consiste maintenant à tester l'influence du pH sur les cinétiques d'adsorption et de désorption.

Pour cela, l'expérience en réacteur agité à flux ouvert (paragraphe 4.2.1., p.138) a été renouvelée avec des concentrations initiales de  $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  pour un temps de séjour moyen du traceur inerte de 68 mn, et avec deux pH différents de 4,5 (pH du sol), et de 7,0 par un rinçage prolongé du sol par une solution d'eau déionisée sans équilibrage de dissolution avec l'atmosphère (figure 49). Lorsque la concentration en fin d'étape d'adsorption était proche de la concentration d'injection, le modèle « instantané » a été préféré. Sinon, c'est le modèle « cinétique » qui a été ajusté.



Pour les deux concentrations initiales de  $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , la proportion de réactions lentes d'adsorption et de désorption est négligeable au pH du sol (environ 4,5) alors qu'elle est significative à pH = 7,0.

Pour un temps de séjour court du traceur inerte (68 mn), la différence entre la quantité de cobalt désorbée et adsorbée est presque nulle à pH = 4,5 alors qu'elle est importante à

pH = 7,0. Ceci explique pourquoi un phénomène d'hystérèse cinétique a dû être supposé pour expliquer les résultats du traçage de cobalt en lysimètre (paragraphe 4.2.1., p.138), alors qu'il n'a pas été nécessaire de l'invoquer pour expliquer les résultats du traçage de cobalt en colonne de sol remanié (figure 40, paragraphe 4.1.1., p.129). En effet, la concentration d'injection, la teneur en eau et la vitesse porale moyenne étaient similaires pour les deux traçages en colonne de sol remanié et en lysimètre. Seul le pH différait : d'environ 4,5 pour le traçage en colonne de sol remanié, il était en revanche plus proche de 6,5 (pH de l'eau du réseau public sans équilibrage avec l'atmosphère) pour le traçage en lysimètre. Il est cependant impossible de vérifier quantitativement si les résultats des études cinétiques en réacteur ouvert à pH = 7,0 concordent avec ceux du traçage de cobalt en lysimètre, car aucun résultat d'expérimentation en réacteur ouvert à pH = 7,0 et avec un temps de séjour long n'est disponible.

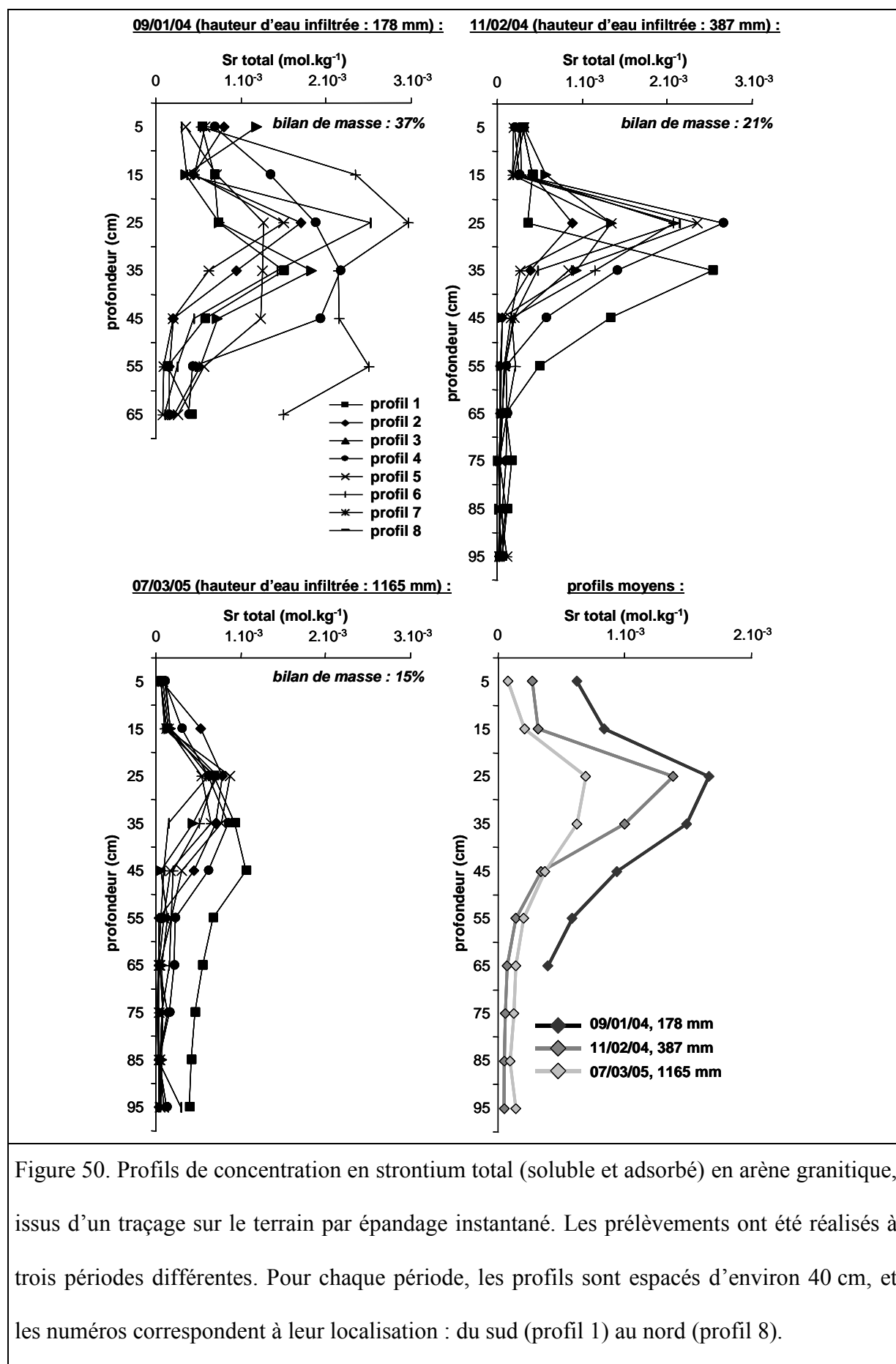
### **4.3. COMPORTEMENT COMPLEXE DU STRONTIUM SUR LE TERRAIN**

---

Afin d'aboutir à une évaluation complète des différentes échelles d'observations proposées (figure 1, paragraphe 1.1.1., p.31) en ce qui concerne les contaminants réactifs, un traçage de contaminant sur le terrain a été réalisé. Le cobalt est l'élément principal d'intérêt de cette étude, et les résultats de laboratoire sur le comportement du strontium dans ce sol sont moins nombreux que ceux concernant le cobalt. Néanmoins, le strontium non-radioactif a été choisi en substitution au cobalt non-radioactif, car le cobalt est toxique et sa dissémination est donc interdite. Le traçage de strontium a été réalisé au même endroit que le traçage de bromure, dans la zone où l'arène granitique était affleurante (figure 31, paragraphe 3.2.1., p.108). Une solution de nitrate de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) a été épandue le 26 novembre 2003, à raison de  $2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}$  (2,78 mm de hauteur d'eau à  $8,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Puis, des

sondages à la tarière ont été effectués le 9 janvier 2004 après 192 mm de pluie, le 11 février 2004 après 416 mm de pluie, et le 7 mars 2005 après 1748 mm de pluie. L'estimation de l'évapo-transpiration du sol pour chaque période (méthode décrite au paragraphe 3.3.2., p.114) a fourni des hauteurs d'eau effectivement infiltrées de 178 mm, 387 mm et 1165 mm, respectivement. Pour chaque période de prélèvement, 8 sondages ont été réalisés en prélevant le sol tous les 10 cm jusqu'à 100 cm (sauf le 9 janvier 2004 : sondages jusqu'à 70 cm). Le strontium adsorbé sur le sol a été remis en solution par déplacement cationique à l'aide d'une solution de chlorure de césium (CsCl) à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  pour un rapport sol/solution de  $0,4 \text{ kg.L}^{-1}$ , après avoir vérifié préalablement que cette opération permettait de relarguer en solution la totalité du strontium. C'est donc le strontium total du sol (soluble et adsorbé) qui a été dosé par spectroscopie d'absorption atomique à flamme (Perkin-Elmer 2380). Le bilan de masse (rapport entre la quantité de contaminant injectée et la quantité retrouvée dans le sol) a été calculé sur l'ensemble des 8 profils de chaque période, en utilisant l'équation 19 (paragraphe 2.2.6., p.101). Les profils issus des trois périodes de prélèvement sont présentés sur la figure 50.





Comme pour le traçage de bromure (paragraphe 3.3.2., p.114), il a été constaté qu'une proportion non-négligeable de la solution de traçage a ruisselé en dehors de la zone de prélèvement. En outre, des écoulements latéraux ont pu se produire au cours de la pénétration dans le sol. L'incertitude sur les bilans de masse est donc importante et il n'est pas possible de les prendre en compte pour estimer la quantité de strontium qui a pénétré au-delà de la profondeur maximale de prélèvement. Cependant, les concentrations en bas de profil sont non-nulles dans la plupart des cas, indiquant qu'une proportion significative du strontium a probablement pénétré au-delà de la profondeur maximale de prélèvement.

La comparaison des profils moyens aux trois périodes de prélèvement indique que le pic de concentration ne se déplace plus après avoir atteint 30 cm de profondeur, quelle que soit la hauteur d'eau effectivement infiltrée. La non-linéarité de l'isotherme, bien qu'importante pour les concentrations mesurées sur le terrain, n'est pas suffisante pour apporter une explication à un tel arrêt de l'avancement du pic de concentration en strontium. En outre, si les réactions de rétention et de relargage du strontium étaient instantanées, la concavité de l'isotherme devrait aboutir à une forme inversée des profils par rapport à celle qui est observée : avec un front raide qui serait en profondeur et une traînée qui serait au voisinage de la surface. Ces observations n'ont pourtant pas été constatées lors du traçage en colonne de sol remanié avec approximativement les mêmes gammes de concentration (paragraphe 4.1.1., p.128). Il est possible que le régime hydrodynamique transitoire de ce traçage de terrain explique de tels résultats. En outre, comme les temps de séjour en colonne de sol remanié et sur le terrain sont différents de plusieurs ordres de grandeur, l'existence de cinétiques réactionnelles peut aussi être la cause du ralentissement de l'avancée du pic de concentration. Pourtant, le strontium est un élément qui ne perd jamais sa sphère d'hydratation (paragraphe 2.1.1.3.2., p.67 ; McBride, 1994, p.316) et ne peut donc être adsorbé que par échange d'ion en sphère externe pour de telles conditions de pH et de

concentration (Torstenfeld et al., 1982 ; Jackson & Inch, 1983). Or l'échange d'ion en sphère externe est un mécanisme instantané en comparaison avec le temps de transfert en zone non-saturée (figure 9, paragraphe 1.3.2., p.55). La diffusion du strontium à travers la phase solide est une explication possible. Cet effet cinétique dû à la diffusion du strontium a déjà été observé pour d'autres sols (Torstenfeld et al., 1982 ; Jardine et al., 1993a ; Porro et al., 2000 ; Ohnuki, 1994). Mais en l'absence de résultats complémentaires sur les cinétiques d'adsorption et de désorption du strontium, cette hypothèse reste à vérifier.

## **4.4. CONCLUSION**

---

Pour les deux types de sol étudiés, les isothermes d'adsorption du cobalt et du strontium sont concaves mais deviennent linéaires pour des concentrations inférieures à  $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans le cas de l'arène granitique, les isothermes du cobalt et du strontium sont superposées quelle que soit la concentration, fournissant un coefficient de partage unique pour le cobalt et le strontium de  $15 \text{ L.kg}^{-1}$  aux concentrations inférieures à  $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . En revanche, la couche organique retient en moyenne 5 fois mieux le cobalt que le strontium pour toutes les concentrations, probablement du fait de l'affinité spécifique des matières organiques pour les métaux de transition (paragraphe 2.1.1.2.3., p.64). Elle retient également 6 fois mieux le cobalt que l'arène granitique aux concentrations inférieures à  $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH influence nettement l'adsorption du cobalt sur l'arène granitique : à  $5.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ , l'augmentation de pH = 4,5 à pH = 7,0 multiplie par 5 le coefficient de partage.

Concernant les cinétiques réactionnelles, l'adsorption et la désorption du cobalt sur l'arène granitique sont instantanées pour une concentration initiale de  $1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , alors qu'une hystérèse cinétique importante a été mise en évidence pour les concentrations en cobalt inférieures à  $3,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . A ces concentrations, il existe des réactions rapides et lentes, tant pour l'adsorption que pour la désorption. La proportion de réactions lentes

augmente nettement lorsque le pH passe de 4,5 à 7,0. Ces observations sont concordantes avec l'existence de deux types de sites d'adsorption du cobalt (McLaren, 1986a,b ; Fujikawa & Fukui, 1997 ; McLaren et al., 1998 ; Thompson et al., 2000) : (i) des sites majoritaires indépendants du pH dont l'adsorption est instantanément réversible (caractéristiques de l'échange d'ion en sphère externe), et (ii) des sites minoritaires dépendants du pH dont l'adsorption est lente et présente une hystérèse cinétique importante (caractéristiques de mécanismes spécifiques d'adsorption tels que la complexation en sphère interne ou la précipitation de surface). Les modèles « instantané » et « cinétique » utilisés dans cette étude pourraient donc être remplacés par un modèle mécaniste incluant l'échange d'ion et la complexation de surface afin d'aboutir à un jeu unique de paramètres indépendants des conditions expérimentales (Limousin et al., *en relecture*). Concernant le strontium, les résultats du traçage de terrain suggèrent un ralentissement du relargage au cours du temps. Le régime hydrique transitoire du terrain ou la diffusion du strontium à travers la phase solide du sol sont des explications possibles, mais l'absence de résultats sur les cinétiques d'adsorption et de désorption du strontium empêche de conclure sur la nature des mécanismes.

Les courbes de percée obtenues en colonne de sol remanié sont concordantes avec la forme des isothermes obtenues par des mesures en tube à essai. Concernant le cobalt, les résultats obtenus en tube à essai et en réacteur agité à flux ouvert sont concordants, tant pour les coefficients de partage que pour les temps de demi-réaction d'adsorption ; et l'absence supposée de cinétiques réactionnelles lors du traçage en colonne de sol remanié est concordante avec les mesures de cinétiques réactionnelles en tube à essai et en réacteur agité à flux ouvert. Parmi ces trois méthodes qui se sont révélées cohérentes, le réacteur agité à flux ouvert apparaît être le dispositif le plus adapté pour cette étude : contrairement au tube à essai, il permet d'étudier facilement les cinétiques de désorption tout en s'affranchissant de la caractérisation hydrodynamique du sol qui est inévitable pour un traçage en colonne.



## *Conclusions et perspectives*

Au-delà de la caractérisation des mécanismes qui gouvernent le comportement du cobalt et du strontium dans ce sol, les résultats obtenus permettent de proposer plusieurs voies d'amélioration ou de simplification pour l'étude du transfert de contaminants réactifs dans des sols du même type :

- Comme sur beaucoup d'autres sites industriels, ce sol est remblayé et non-structuré. La comparaison des résultats obtenus sur le terrain et en lysimètre remanié ou non-remanié montre qu'il est possible de déterminer les propriétés hydrodynamiques avec du sol remanié, ce qui simplifie grandement le mode de prélèvement. La seule condition à remplir est de réaliser les expérimentations sur un volume suffisamment important, dont la longueur caractéristique est supérieure d'au moins un ordre de grandeur à l'espacement entre les plus grosses hétérogénéités, ici constituées par les rares cailloux de grande taille qui ne représentent qu'une proportion volumique négligeable du sol mais qui peuvent avoir une influence locale majeure sur le coefficient de dispersion, tout du moins pour un écoulement contraint par la présence de parois.
- Comme sur beaucoup d'autres sites industriels qui doivent satisfaire aux exigences de stabilité mécanique, ce sol présente une granulométrie grossière. Par conséquent, sa courbe succion-teneur en eau est presque verticale pour les suctions supérieures à quelques centimètres. Sous ce climat aux intensités de pluie limitées et à la pluviométrie régulièrement répartie, il est donc possible de considérer que le profil de teneur en eau est uniforme dès lors qu'on se situe au-delà de quelques dizaines de centimètres de profondeur (zone soumise aux variations de teneur en eau dues aux alternances d'infiltration et d'évaporation) et à plus de 1 m au-dessus de la nappe. En outre, la teneur en eau est peu variable dans le temps et horizontalement, si bien qu'une approximation par

une teneur en eau identique en tout point de l'espace et constante dans le temps peut se justifier. Ceci constitue un avantage important pour la simplification de la modélisation des écoulements.

- Enfin, les résultats obtenus en tube à essai, en réacteur agité à flux ouvert et en colonne de sol tamisé sont concordants. Il est donc possible de ne choisir que le tube à essai lorsqu'on souhaite étudier l'adsorption d'un contaminant à l'équilibre, ou bien préférentiellement l'une des deux méthodes en flux pour mesurer également les cinétiques réactionnelles. Sur ce dernier point, le réacteur agité à flux ouvert apparaît plus performant que la colonne de sol tamisé car il évite la caractérisation hydrodynamique préalable du système.

Par ailleurs, certains résultats de cette étude permettent de proposer des solutions directement opérationnelles :

- Comme pour beaucoup d'autres éléments cationiques, la rétention du cobalt sur ce sol augmente considérablement avec le pH. Il serait donc possible d'immobiliser une pollution au cobalt en relevant le pH du sol grâce à l'épandage de composés basiques dont la quantité est calculée selon le pouvoir tampon du sol. C'est une méthode peu onéreuse et classiquement utilisée en agriculture.
- La couche organique surmontant l'arène granitique avait sans doute été apportée à l'origine pour favoriser l'enherbement de cette parcelle en pente, et ainsi éviter l'érosion. Il est apparu que cette couche organique retient 6 fois mieux le cobalt que l'arène granitique qu'elle surmonte pour les concentrations inférieures à  $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui est un résultat couramment rencontré concernant les interactions entre les sols riches en matières organiques et de nombreux contaminants. Pour l'aménagement des futurs sites industriels, il serait donc intéressant de considérer l'ajout d'une couche superficielle riche en matières organiques comme méthode préventive de limitation du transfert des

contaminants réactifs vers la nappe. Cependant, l'installation d'une telle couche organique favorise inévitablement la végétalisation, dont les éventuels impacts environnementaux (et notamment une contamination de la biosphère) devront être pris en compte.

Le cas d'étude précédemment exposé est relativement simple : l'arène granitique, qui constitue la majeure partie de la zone non-saturée, est non-structurée et sa composition minéralogique est peu complexe. Les deux contaminants étudiés ne se volatilisent pas, ne se dégradent pas, sont exclusivement cationiques et leur nombre d'oxydation est invariant. Malgré cette simplicité, certains résultats restent inexpliqués, en particulier concernant la non-concordance entre les mesures d'adsorption du strontium en tube à essai à l'équilibre et les résultats du traçage de strontium sur le terrain. Les mécanismes envisagés (diffusion du strontium à travers la phase solide, régime hydrique transitoire sur le terrain) suggèrent des investigations complémentaires concernant notamment :

- L'étude des cinétiques d'adsorption et de désorption du strontium, comme cela a été réalisé pour le cobalt.
- L'effet d'un régime hydrodynamique transitoire nettement plus accentué (épisode orageux après une sécheresse, submersion éventuelle à la suite d'une crue ou d'un déversement accidentel) sur le transfert d'un contaminant réactif, en relation avec les cinétiques réactionnelles de rétention et de relargage du contaminant par le sol.





## *Références*

- Aarkrog, A., Dahlgaard, H., Nielsen, S.P. 1999. Marine radioactivity in the Arctic: a retrospect of environmental studies in Greenland waters with emphasis on transport of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with the East Greenland Current. *The Science of the Total Environment*, 30, 143-151.
- Abu-Hamdeh, N.H., Al-Jalil, H.F. 1999. Hydraulically powered soil core sampler and its application to soil density and porosity estimation. *Soil and Tillage Research*, 52, 113-120.
- AFNOR. 1996. *Qualité des Sols. Recueil des Normes Françaises*. AFNOR, Paris, France.
- Ainsworth, C.C., Pilon, J.L., Gassman, P.L., Van der Sluys, W.G. 1994. Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1615-1623.
- Akratanakul, S., Boersma, L., Klock, G.O. 1983. Sorption process in soils as influenced by pore water velocity: II. Experimental results. *Soil Science*, 135, 331-341.
- Albrecht, A., Schultze, U., Bello Bugallo, P., Wydler, H., Frossard, E., Flühler, H. 2003. Behavior of a surface applied radionuclide and a dye tracer in structured and repacked soil monoliths. *Journal of Environmental Radioactivity*, 68, 47-64.
- Altfelder, S., Streck, T., Maraqa, M.A., Voice, T.C. 2001. Nonequilibrium sorption of organic compounds - compatibility of batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 102-111.

- Amacher, M.C., Kotuby-Amacher, J., Selim, H.M., Iskandar, I.K. 1986. Retention and release of metals by soils - Evaluation of several models. *Geoderma*, 38, 131-154.
- Anderson, M.P. 1991. Comment on “Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media” by S.P. Neuman. *Water Resources Research*, 27, 1381-1382.
- Aston, S.R., Duursma, E.K. 1973. Concentration effects on  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{106}\text{Ru}$  sorption by marine sediments with geochemical implications. *Journal of Sea Research*, 6, 225-240.
- Auriault, J.-L., Adler, P.M. 1995. Taylor dispersion in porous media: analysis by multiple scale expansions. *Advances in Water Resources*, 18, 217-226.
- Axe, L., Anderson, P.R. 1997. Experimental and theoretical diffusivities of Cd and Sr in hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 185, 436-448.
- Bachmat, Y., Bear, J. 1987. Concept and size of a representative elementary volume (REV). In: Bear, J., Corapcioglu, M.Y. (Eds). *Advances in Transport Phenomena in Porous Media*. Martinus Nijhof, Dordrecht, Nederland.
- Backes, C.A., McLaren, R.G., Rate, A.W., Swift, R.S. 1995. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 59, 778-785.
- Bajracharya, K., Tran, Y.T., Barry, D.A. 1996. Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma*, 73, 197-216.
- Baldock, J.A., Nelson, P.N. 2000. Soil organic matter. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.

- Bangash, M.A., Hanif, J., Ali Khan, M. 1992. Sorption behavior of cobalt on illitic soil. *Waste Management*, 12, 29-38.
- Bar-Tal, A., Sparks, D.L., Pesek, J.D., Feigenbaum, S. 1990. Analyses of adsorption kinetics using a stirred-flow chamber: I. Theory and critical tests. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1273-1278.
- Barrow, N.J., Whelan, B.R. 1998. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants. *European Journal of Soil Science*, 49, 683-692.
- Barthès, V., Rudloff, D., Getto, D., Szenknect, S. 2004. Réacteur ouvert parfaitement agité à circulation alternée. Brevet français FR 2848474.
- Beckett, P. 1964. Potassium-calcium exchange equilibria in soils: specific adsorption sites for potassium. *Soil Science*, 97, 376-383.
- Bergaoui, L., Lambert, J.F., Prost, R. 2005. Cesium adsorption on soil clay: macroscopic and spectroscopic measurements. *Applied Clay Science*, 29, 23-29.
- Berkowitz, B., Kosakowski, G., Margolin, G., Scher, H. 2001. Application of continuous time random walk theory to tracer test measurements in fractured and heterogeneous porous media. *Ground Water*, 39, 593-604.
- Beven, K., Germann, P. 1982. Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18, 1311-1325.
- Biggar, J.W., Nielsen, D.R. 1976. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resources Research*, 12, 78-84.

- Bigorre, F., Tessier, D., Pedro, G. 2000. Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences IIA, 330, 245-250.
- Bilkert, J.N., Rao, P.S.C. 1985. Sorption and leaching of three non-fumigant nematicids in soils. Environmental Science and Health B, 20, 1-26.
- Black, A.S., Campbell, A.S. 1982. Ionic strength of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand soils. Journal of Soil Science, 33, 249-262.
- Bloom, P.R. 1979. Titration behavior of aluminum organic matter. Soil Science Society of America Journal, 43, 815-817.
- Bloom, P.R., McBride, M.B. 1979. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. Soil Science Society of America Journal, 43, 687-692.
- Boekold, A.E., Van der Zee, S.E.A.T.M. 1992. A scaled sorption model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially variable field soil. Soil Science, 154, 105-112.
- Boesten, J.J.T.I., Van der Pas, L.J.T. 1988. Modeling adsorption/desorption kinetics of pesticides in a soil suspension. Soil Science, 146, 221-231.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Curtin, D. 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metals transformation and bioavailability. Advances in Agronomy, 78, 215-271.
- Bond, W.J., Phillips, I.R. 1990. Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible displacement techniques. Soil Science Society of America Journal, 54, 722-728.

- Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, L.S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18.
- Braud, I., De Condappa, D., Soria Ugalde, J.M., Haverkamp, R., Angulo-Jaramillo, R., Galle, S., Vauclin, M. 2005. Use of scaled forms of the infiltration equation for the estimation of unsaturated soil hydraulic properties (the Beerkan method). *European Journal of Soil Science*, 56, 361-374.
- Bresler, E., Dagan, G. 1979. Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale. 2. Applications. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 467-472.
- Bresler, E., Dagan, G. 1981. Convective and pore scale dispersive solute transport in unsaturated heterogeneous fields. *Water Resources Research*, 17, 1683-1693.
- Bromly, M., Hinz, C. 2004. Non-Fickian transport in homogeneous unsaturated repacked sand. *Water Resources Research*, 40, 10.1029/2003WR002579.
- Brusseau, M.L. 1998. Non-ideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 3. model testing and data analysis using calibration versus prediction. *Journal of Hydrology*, 209, 147-165.
- Brusseau, M.L., Larsen, T., Christensen, T.H. 1991. Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low carbon aquifer minerals. *Water Resources Research*, 27, 1137-1145.

- Brusseau, M.L., Srivastava, R. 1997. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 2. Quantitative analysis of the Borden natural-gradient field experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 28, 115-155.
- Buchter, B., Davidoff, B., Amacher, M.C., Hinz, C., Iskandar, I.K., Selim, H.M. 1989. Correlation of Freundlich  $K_d$  and  $n$  parameters with soils and elements. *Soil Science*, 178, 370-379.
- Bunde, R.L., Rosentreter, J.J., Liszewski, M.J. 1998. Rate of strontium sorption and the effects of variable aqueous concentrations of sodium and potassium on strontium distribution coefficients of a superficial sediment at the Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. *Environmental Geology*, 34, 135-142.
- Bundt, M., Albrecht, A., Froidevaux, P., Blaser, P., Flühler, H. 2000. Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. *Environmental Science and Technology*, 34, 3895-3899.
- Burns, R.G. 1976. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 95-102.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., Parker, V.B. 1984. The solubility of strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ) in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 2 and 91°C, the association constants of  $\text{SrHCO}_3^+(\text{aq})$  and  $\text{SrCO}_3^0(\text{aq})$  between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of  $\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$  and  $\text{SrCO}_3(\text{cr})$  at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 225-2233.
- Butters, G.L., Jury, W.A. 1989. Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. 2. Dispersion modelling. *Water Resources Research*, 25, 1583-1589.

- Butters, G.L., Jury, W.A., Ernst, F.F. 1989. Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. 1. Experimental methodology and results. *Water Resources Research*, 25, 1575-1581.
- Carski, T.H., Sparks, D.L. 1985. A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 1114-1116.
- Celorie, J.A., Woods, S.L., Vinston, T.S., Istok, J.D. 1989. A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods. *Journal of Environmental Quality*, 18, 307-313.
- Charlet, L., Schlegel, M. 1999. La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particule. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture*, 85, 7-24.
- Charlet, L., Manceau, A. 1992. X-ray absorption spectroscopic study of the adsorption of Cr(III) at the oxide-water interface: II. Adsorption, coprecipitation and surface precipitation on ferric hydrous oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148, 443-458.
- Charlet, L., Manceau, A. 1994. Evidence for the neoformation of clays upon sorption of Co(II) and Ni(II) on silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2577-2582.
- Chisholm-Brause, C.J., O'Day, P.A., Brown, G.E., Parks, G.A. 1990. Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from X-ray absorption spectroscopy. *Nature*, 348, 528-530.



- Chisholm-Brause, C.J., Roe, A.L., Hayes, K.F., Brown, G.E., Parks, G.A., Leckie, J.O. 1990. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1897-1909.
- Cieselski, H., Sterckeman, T. 1997. Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalthexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17, 1-7.
- Comans, R.N.J. 1987. Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite: Evidence for complete reversibility. *Water Research*, 21, 1573-1576.
- Coughlin, B.R., Stone, A.T. 1995. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn, Co, Ni, Cu, and Pb) onto goethite: Effects of acidification, Fe addition, and picolinic acid addition. *Environmental Science and Technology*, 29, 2445-2455.
- Cross, M.A., Smith, J.T., Saxèn, R., Timms, D. 2002. An analysis of the environmental mobility of radiostrontium from weapons testing and Chernobyl in Finnish river catchments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 60, 149-163.
- Crowther, D.L., Dillard, J.G., Murray, J.W. 1983. The mechanism of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1399-1403.
- Curtin, D., Rostad, H.P.W. 1997. Cation exchange and buffer potential of Saskatchewan soils estimated from texture, organic matter and pH. *Canadian Journal of Soil Science*, 77, 621-626.
- Dagan, G., Bresler, E. 1979. Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale. 1. Theory. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 461-467.

- Deutsch, J.J., Smith, J.A. 1995. Effect of TritonX-100 on the rate of trichloroethene desorption from soil to water. *Environmental Science and Technology*, 29, 1069-1080.
- Denbigh, K.G. 1944. Velocity and yield in continuous reaction systems. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 352-373.
- Di Toro, D.M. 1985. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere*, 14, 1503-1538.
- Di Toro, D.M., Horzempa, L.M. 1982. Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms. *Environmental Science and Technology*, 16, 594-610.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Kirchgraber, P.R., O'Byrne, A.L., Pasquale, L.R., Piccirilli, D.C. 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environmental Science and Technology*, 20, 55-61.
- Diaz, M., Huard, E., Prost, R. 2002. Far infrared analysis of the structural environment of interlayer  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$  and  $Cs^+$  selectively retained by vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 50, 284-293.
- Dieulin, A. 1980. Propagation de pollution dans un aquifère alluvial. L'effet de parcours. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Doughty, C., Karasaki, K. 2002. Flow and transport in hierarchically fractured rock. *Journal of Hydrology*, 263, 1-22.
- Eick, M.J., Bar-Tal, A., Sparks, D.L., Feigenbaum, S. 1990. Analyses of adsorption kinetics using a stirred-flow chamber: II. Potassium-calcium exchange on clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1278-1282.

- Elabd, H., Jury, W.A., Cliath, M.M. 1986. Spatial variability of pesticides adsorption parameters. *Environmental Science and Technology*, 20, 256-260.
- Elrick, D.E., Reynolds, W.D. 1992. Methods for analysing constant-head well permeameter data. *Soil Science Society of America Journal*, 56, 320-323.
- Environmental Protection Agency. 1999. Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , values. Volume II: Review of geochemistry and available  $K_d$  values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium ( $^3\text{H}$ , and uranium. EPA 402-R-99-004B. Environmental Protection Agency, Washington, District of Columbia, USA.
- Flury, M., Flühler, H., Jury, W.A., Leuenberger, J. 1994. Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. *Water Resources Research*, 30, 1945-1954.
- Ford, R.G., Scheinost, A.C., Scheckel, K.G, Sparks, D.L. 1999. The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environmental Science and Technology*, 33, 3140-3144.
- Ford, R.G., Scheinost, A.C., Sparks, D.L. 2002. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Advances in Agronomy*, 75, 42-62.
- Freyberg, D.L. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 2. Spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers. *Water Resources Research*, 22, 2031-2046.
- Fried, J.J. 1975. *Groundwater Pollution*. Elsevier Science, New York, USA.

- Fujikawa, Y., Fukui, M. 1997. Radionuclide sorption to rocks and minerals: effects of pH and inorganic anions. Part 1. Sorption of cesium, cobalt, strontium and manganese. *Radiochimica Acta*, 76, 153-162.
- Furrer, G., Zysset, M., Schindler, P.W. 1993. Weathering kinetics of montmorillonite: investigations in batch and mixed flow reactors. In: Manning, D.A.C. et al. (Eds.). *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*. Chapman and Hall, New York, USA.
- Gabriel, U., Gaudet, J.-P., Spadini, L., Charlet, L. 1998. Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chemical Geology*, 151, 107-128.
- Gaudet, J.-P., Jegat, H., Vachaud, G., Wierenga, P. 1977. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 665-671.
- Gaudet, J.-P., Vauclin, M. 2005. Rétention et transfert des pollutions des sols par les éléments traces-métaux lourds : mécanismes fondamentaux et modélisation numérique. In: Delage, P. (Ed.). *Sols Pollués et Déchets*. Hermès, Paris, France.
- Gelhar, L.W. 1986. Stochastic subsurface hydrology. From theory to applications. *Water Resources Research*, 22, 135S-145S.
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R. 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 28, 1955-1974.
- Ghodrati, M., Jury, W.A. 1990. A field study using dyes to characterize preferential flow of water. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1558-1563.

- Gillman, G.P. 1981. Effects of pH and ionic strength on cation exchange capacity of soils with variable charges. *Australian Journal of Soil Research*, 19, 93-96.
- Grolimund, D., Borkovec, M., Federer, P., Sticher, H. 1995. Measurement of sorption isotherms with flow-through reactors. *Environmental Science and Technology*, 29, 2317-2321.
- Gwo, J.-P., Jardine, P.M., Wilson, G.V., Yeh, G.T. 1995. A multiple-pore-region concept to modelling mass transfer in subsurface media. *Journal of Hydrology*, 164, 217-237.
- Gwo, J.-P., O'Brien, R., Jardine, P.M. 1998. Mass transfer in structured porous media: embedding mesoscale structure and microscale hydrodynamics in a two-region model. *Journal of Hydrology*, 208, 204-222.
- Harter, R.D., Naidu, R. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*, 55, 219-263.
- Haverkamp, R., Bouraoui, F., Zammit, C., Angulo-Jaramillo, R. 1998. Soil properties and moisture movement in the unsaturated zone. In: Delleur, J.W. (Ed.). *The Handbook of Groundwater Engineering*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R., Swift, R.S. 1989. Humic Substances. II. In *Search of Structure*. Wiley Interscience, Chichester, United Kingdom.
- Helling, C.S., Chesters, G., Corey, R.B. 1964. Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of saturation solution. *Soil Science Society of America Proceedings*, 28, 517-520.

- Heyse, E., Dai, D., Rao, P.S.C., Delfino, J.J. 1997. Development of a continuously stirred flow cell for investigating sorption mass transfer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25, 337-355.
- Hillel, D. 1974. *L'Eau et le Sol*. Vander, Louvain, Belgique.
- Huheey, J.J. 1972. *Inorganic Chemistry*. Harper and Row, New York, USA.
- International Atomic Energy Agency. 1994. *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Temperate Environments*. Technical Reports Series 364. International Atomic Energy Agency, Wien, Österreich.
- Jackson, R.F., Inch, K.J. 1983. Hydrogeochemical processes affecting the migration of radionuclides in a fluvial aquifer at the Chalk River Nuclear Laboratories. *Environmental Science and Technology*, 17, 231-237.
- Jacques, D., Kim, D.-J., Vanderborght, J., Vereecken, H., Feyen, J. 1998. Analysis of steady state chloride transport through heterogeneous field soils. *Water Resources Research*, 34, 2539-2550.
- James, R.O., Healy, T.W. 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I. Co(II) adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as model systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, 42-52.
- James, R.O., Healy, T.W. 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. II. Charge reversal of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> colloids by adsorbed Co(II), La(III), and Th(IV) as model systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, 53-64.

- James, R.O., Healy, T.W. 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, 65-81.
- Jardine, P.M., Sparks, D.L. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: II. Thermodynamics. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 45-50.
- Jardine, P.M., Wilson, G.V., Luxmoore, R.J. 1990. Unsaturated solute transport through a forest soil during rain storm events. *Geoderma*, 46, 103-118.
- Jardine, P.M., Jacobs, G.K., Wilson, G.V. 1993. Unsaturated transport processes in undisturbed heterogeneous porous media: I. Inorganic contaminants. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 945-953.
- Jardine, P.M., Jacobs, G.K., O'Dell, J.D. 1993. Unsaturated transport processes in undisturbed heterogeneous porous media: II. Co-contaminants. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 954-962.
- Jeong, C.H., Kim, C.S., Kim, S.J., Park, S.W. 1996. Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of groundwater ions. *Journal of Environmental Science and Health*, 31, 2173-2192.
- Johnson, C.E. 2002. Cation exchange properties of acid forest soils of the northeastern USA. *European Journal of Soil Science*, 53, 271-282.
- Jury, W.A., Stolzy, L.H., Shouse, P. 1982. A field test of the transfer function model for predicting solute transport. *Water Resources Research*, 18, 369-375.
- Jury, W.A., Flühler, H. 1992. Transport of chemicals through soil: mechanisms, models, and field applications. *Advances in Agronomy*, 47, 141-201.

- Jury, W.A., Roth, K. 1990. *Transfer Functions and Solute Movements Through Soils*. Birkhäuser Verlag, Basel, Schweiz.
- Jury, W.A., Sposito, G. 1985. Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 1331-1341.
- Kämpf, N., Scheinost A.C., Schulze, D.G. 2000. Oxide minerals. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Keilen, K., Stahr, K., Zöttl, H.W. 1978. "Mobile Fraktionen" von Spurenelementen (Be, Cu, Cd, Co, Pb, V, Zn) in Böden des Bärhaldegranitgebietes. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 141, 583-596.
- Khan, A.U.-H., Jury, W.A. 1990. A laboratory study of the dispersion scale effect in column outflow experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5, 119-131.
- Killey, R.W.D., McHugh, J.O., Champ, D.R., Cooper, E.L., Young, J.L. 1984. Subsurface cobalt-60 migration from a low-level waste disposal site. *Environmental Science and Technology*, 18, 148-157.
- Kinniburgh, D.G., Syers, J.K., Jackson, M.L. 1975. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Science Society of America Proceedings*, 39, 464-470.
- Kinzelbach, W. 1988. The random walk method in pollutant transport simulations. In: Custodia, E., Gurgui, A., Lobo Ferreira, J.P. (Eds). *Groundwater Flow and Quality Modeling*. NATO ASI Series C, vol. 224. Reidel, Norwell, Massachusetts, USA.
- Koss, V., Kim, J.I. 1990. Modeling of strontium sorption and speciation in a natural sediment-groundwater system. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, 267-280.



- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., Elimelech, M. 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy*, 66, 121-193.
- Lake, L.W., Srinivasan, S. 2004. Statistical scale-up of reservoir properties: concepts and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 44, 27-39.
- Lassabatère, L., Angulo-Jaramillo, R., Soria Ugalde, J.M., Cuenca, R., Braud, I., Haverkamp, R. 2006. Beerkan estimation of soil transfer parameters through infiltration experiments - BEST. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 521-532.
- Lehmann, R.G., Harter, R.D. 1984. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 769-772.
- Leij, F.J., Van Genuchten, M.T. 2000. Solute transport. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Leland, D.F., Hillel, D. 1982. A field study of solute dispersion in a shallow, unconfined aquifer. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 905-912.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.
- Limousin, G., Tessier, D. 2007. Effect of no-tillage on chemical gradients and topsoil acidification. *Soil and Tillage Research*, 92, 167-174.
- Limousin, G., Szenknect, S., Charlet, L., Gaudet, J.-P., Barthès, V., Krimissa, M. Soil adsorption and desorption kinetics of cobalt in stirred flow-through reactor: influence of concentration, pH and contact time. *Environmental Science and Technology (En relecture)*.

- Linehan, D.J., Sinclair, A.H., Mitchell, M.C. 1989. Seasonal changes in Cu, Mn, Zn and Co concentrations in soil in the root-zone of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Journal of Soil Science*, 40, 103-115.
- Liu, C., Shangeng, L., Zhang, Y., Wang, Z., Li, S., Zhao, Y., Ni, S., Jiang, L. 1999. Migration of radionuclides  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  in unsaturated Chinese loess - A laboratory simulation experiment. *Radiochimica Acta*, 84, 101-105.
- Ma, L., Selim, H.M. 1997. Physical nonequilibrium modeling approaches to solute transport in soils. *Advances in Agronomy*, 58, 95-150.
- MacIntyre, W.G., Stauffer, T.B., Antworth, C.P. 1991. A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material. *Ground Water*, 29, 908-913.
- Manceau, A., Drits, V.A., Silvester, E., Bartoli, C., Lanson, B. 1997. Structural mechanism of  $\text{Co}^{2+}$  oxidation by the phyllosulfate buserite. *American Mineralogist*, 82, 1150-1175.
- Manceau, A., Schlegel, M., Nagy, K.L., Charlet, L. 1999. Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of  $\text{Co}^{2+}$  on quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220, 181-197.
- Manceau, A., Schlegel, M., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F. 2000. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3643-3661.

- Maraqa, M.A. 2001. Effects of fundamental differences between batch and miscible displacement techniques on sorption distribution coefficient. *Environmental Geology*, 41, 219-228.
- Maraqa, M.A., Wallace, R.B., Voice, T.C. 1997. Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25, 199-218.
- Maraqa, M.A., Zhao, X., Wallace, R.B., Voice, T.C., 1998. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 142-152.
- Martin-Garin, A., Van Cappellen, P., Charlet, L. 2003. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2763-2774.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA.
- McBride, M.B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- McKenzie, R.M. 1967. The sorption of cobalt by manganese minerals in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 5, 235-246.
- McKenzie, R.M. 1969. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Australian Journal of Soil Research*, 8, 97-106.
- McLaren, R.G., Lawson, D.M., Swift, R.S. 1986. The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange. *Journal of Soil Science*, 37, 223-234.

- McLaren, R.G., Lawson, D.M., Swift, R.S. 1986. Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *Journal of Soil Science*, 37, 413-426.
- McLaren, R.G., Backes, C.A., Rate, A.W., Swift, R.S. 1998. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 332-337.
- Means, J.L., Crerar, D.A., Borcsik, M.P., Duguid, J.O. 1978. Adsorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1763-1773.
- Meteo France. 2003. Rapport D402087,0001. Direction Interrégionale Ouest, Centre Départemental du Finistère. Meteo France, Brest, France.
- Miller, D.M., Miller, W.P., Sumner, M.E. 1989. A continuous-flow stirred reaction cell for studying adsorption in suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1407-1411.
- Miller, D.M., Sumner, M.E., Miller, W.P. 1989. A comparison of batch- and flow-generated anion adsorption isotherms. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 373-380.
- Mortland, M.M. 1958. Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Science Society of America Proceedings*, 22, 503-508.
- Mortland, M.M., Ellis, B.G. 1959. Release of potassium as a diffusion-controlled process. *Soil Science Society of America Proceedings*, 23, 363-364.
- Mulla, D.J., McBratney, A.B. 2000. Soil spatial variability. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.

- Murray, J.W., Dillard, J.G. 1979. The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 781-787.
- Nagy, K.L., Lasaga, A.C. 1992. Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80 °C and pH 3: The dependence on solution saturation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3093-3111.
- Neuman, S.P. 1990. Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research*, 26, 1749-1758.
- Nichol, C., Smith, L., Beckie, R. 2005. Field-scale experiments of unsaturated flow and solute transport in a heterogenous porous medium. *Water Resources Research*, 41, 10.1029/2004WR003035.
- Nkedi-Kizza, P., Rao, P.S.C., Hornsby, A.G. 1985. Influence of organic cosolvent on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils. *Environmental Science and Technology*, 21, 1107-1111.
- Ndumu, A.S., Addison, P.S. 2001. Scale-dependent subsurface dispersion: a fractal-based stochastic model. *Journal of Hydraulic Engineering*, 6, 34-42.
- Ogwada, R.A., Sparks, D.L. 1986. A critical evaluation on the use of kinetics for determining thermodynamics of ion exchange in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 300-305.
- Ogwada, R.A., Sparks, D.L. 1986. Kinetics of ion exchange on clay minerals and soils. I. Evaluation of methods. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1158-1162.

- Ogwada, R.A., Sparks, D.L. 1986. Kinetics of ion exchange on clay minerals and soils. II. Elucidation of rate-limiting steps. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1162-1166.
- O'Connor, D.J., Connolly, J.P. 1980. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14, 1517-1523.
- O'Day, P., Parks, G.A., Brown, G.E. 1994. Molecular structure and binding sites of cobalt(II) surface complexes on kaolinite from X-ray absorption spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 42, 337-355.
- O'Day, P., Brown, G.E., Parks, G.A. 1994. X-ray absorption spectroscopy of cobalt(II) multinuclear surface complexes and surface precipitates on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165, 269-289.
- O'Day, P.A., Chisholm-Brause, C.J., Towle, S.N., Parks, G.A., Brown, G.E. 1996. X-ray absorption spectroscopy of Co(II) sorption complexes on quartz ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2515-2532.
- Ohnuki, T. 1994. Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components. *Radiochimica Acta*, 64, 237-245.
- Ohtsuka, Y., Takebe, S. 1990. Migration behavior of radionuclides (<sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs) in aerated sandy soil layer. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 27, 750-755.
- Öhrström, P., Hamed, Y., Persson, M., Berndtsson, R. 2004. Characterizing unsaturated solute transport by simultaneous use of dye and bromide. *Journal of Hydrology*, 289, 23-35.

- Or, D., Wraith, J.M. 2000. Soil water content and water potential relationships. In: Sumner, M.E. (Ed.). Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Orsini, L., Rémy, J.C. 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*, 4, 269-275.
- Osaki, S., Miyoshi, T., Sugihara, S., Takashima, Y. 1990. Adsorption of Fe(III), Co(II) and Zn(II) onto particulates in fresh waters on the basis of the surface complexation model. I. Stabilities of metal species adsorbed on particulates. *The Science of the Total Environment*, 99, 105-114.
- Pais, I. Benton-Jones, J. 1997. Handbook of Trace Elements. St Lucie Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Pang, L., Hunt, B. 2001. Solutions and verification of a scale-dependent dispersion model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 21-39.
- Pannetier, R. 1980. Vade-Mecum du Technicien Nucléaire, tome II. S.C.F. du Bastet, Massy, France.
- Parfitt, R.L., Giltrap, D.J., Whitton, J.S. 1995. Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, 1343-1355.
- Parfitt, R.L., Whitton, J.S., Theng, B.K.G. 2001. Surface reactivity of A horizons towards polar compounds estimated from adsorption and water content. *Australian Journal of Soil Research*, 39, 1105-1110.

- Parker, J.C., Albrecht, K.A. 1987. Sample volume effects on solute transport predictions. *Water Resources Research*, 23, 2293-2301.
- Passioura, J.B. 1971. Hydrodynamic dispersion in aggregated media. 1. Theory. *Soil Science*, 111, 339-344.
- Passioura, J.B., Rose, D.A. 1971. Hydrodynamic dispersion in aggregated media. 2. Effects of velocity and aggregate size. *Soil Science*, 111, 345-351.
- Perret, J., Prasher, S.O., Kantzas, A., Langford, C. 2000. A two-domain approach using CAT scanning to model solute transport in soil. *Journal of Environmental Quality*, 29, 995-1010.
- Peters, R.R., Klavetter, E.A. 1988. A continuum model for water movement in an unsaturated fractured rock mass. *Water Resources Research*, 24, 416-430.
- Pickens, J.F., Grisak, G.E. 1981. Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer. *Water Resources Research*, 17, 1191-1211.
- Pickens, J.F., Grisak, G.E. 1981. Modeling of scale-dependent dispersion in hydrogeologic systems. *Water Resources Research*, 17, 1701-1711.
- Pignatello, J.J. 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, 69, 1-73.
- Plassard, F., Winiarski, T., Petit-Ramel, M. 2000. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, 99-111.



- Porro, I., Newman, M.E., Dunnivant, F.M. 2000. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science and Technology*, 34, 1679-1686.
- Porro, I., Wierenga, P.J., Hills, R.G. 1993. Solute transport through large uniform and layered soil columns. *Water Resources Research*, 29, 1321-1330.
- Prado, A.G.S., Airoidi, C. 2003. Humic acid-divalent cations interactions. *Thermochimica Acta*, 405, 287-292.
- Prasad Rawat, J., Umar Iraqi, S.M., Singh, R.P. 1996. Sorption equilibria of cobalt(II) on two types of Indian soils - the natural ion exchangers. *Colloids and Surfaces A*, 117, 183-188.
- Pratt, P.F. 1961. Effect of pH on cation exchange capacity of surface soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 26, 96-98.
- Prost, R., Koutit, T., Benchara, A., Huard, E. 1998. State and location of water adsorbed on clay minerals: consequences of the hydration and swelling-shrinkage phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 46, 117-131.
- Quisenberry, V.L., Phillips, R.E., Zeleznik, J.M. 1994. Spatial variability of water and chloride macropore flow in a well-structured soil. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1294-1300.
- Randle, K., Hartmann, E.H. 1987. Applications of the Continuous Flow Stirred Cell (CFSC) technique to adsorption of zinc, cadmium and mercury on humic acids. *Geoderma*, 40, 281-296.

- Reardon, E.J., Armstrong, D.K. 1983. Celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) solubility in water, seawater and NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 63-72.
- Rimstidt, J.D., Dove, P.M. 1986. Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2509-2516.
- Reynolds, W.D., Gillham, R.W., Cherry, J.A. 1982. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium in a uniform sand. *Canadian Geotechnical Journal*, 19, 92-103.
- Reynolds, W.D., Elrick, D.E., Clothier, B.E. 1985. The constant head well permeameter: effect of unsaturated flow. *Soil Science*, 139, 172-180.
- Robin, M.J.L., Sudicky, E.A., Gillham, R.W., Kachanoski, R.G. 1991. Spatial variability of strontium distribution coefficients and their correlation with hydraulic conductivity in the Canadian Forces Base Borden aquifer. *Water Resources Research*, 27, 2619-2632.
- Rousseau, M., Di Pietro, L., Angulo-Jaramillo, R., Tessier, D., Cabibel, B. 2004. Preferential transport of soil colloidal particles: physicochemical effects on particle mobilization. *Vadose Zone Journal*, 3, 247-261.
- Rouston, R.C., Barney, G.S., Delegard, C.H., Smith, R.M. 1987. Trace cobalt sorption on 21 sediments types from the Hanford site, Washington. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 7, 73-87.
- Rubin, J. 1983. Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research*, 19, 1231-1252.

- Ryan, J.N., Elimelech, M. 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A*, 107, 1-56.
- Sauty, J.-P. 1980. An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers. *Water Resources Research*, 16, 145-158.
- Scheidegger, A.M., Sparks, D.L. 1996. Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite. *Chemical Geology*, 132, 157-164.
- Schlegel, M., Manceau, A., Chateigner, D., Charlet, L. 1999. Sorption of metal ions on clay minerals. I. Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215, 140-158.
- Schlegel, M., Charlet, L., Manceau, A. 1999. Sorption of metal ions on clay minerals. II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220, 392-405.
- Schlegel, M., Manceau, A., Charlet, L., Chateigner, D., Hazemann, J.L. 2001. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4155-4170.
- Schnabel, R.R., Fitting, D.J. 1989. Analysis of chemical kinetics data from dilute, dispersed, well-mixed flow-through systems. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 1270-1273.
- Schoen, R., Gaudet, J.-P., Bariac, T. 1999. Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *Journal of Hydrology*, 215, 70-81.
- Serrano, S.E. 1995. Forecasting scale-dependent dispersion from spills in heterogeneous aquifers. *Journal of Hydrology*, 169, 151-169.

- Seyfried, M.S., Rao, P.S.C. 1987. Solute transport in unsaturated columns of an aggregated tropical soil: preferential flow effects. *Soil Science Society of America Journal*, 51, 1434-1444.
- Seyfried, M.S., Sparks, D.L., Bar-Tal, A., Feigenbaum, S. 1989. Kinetics of calcium-magnesium exchange using a stirred-flow reaction chamber. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 406-410.
- Silliman, S.E., Simpson, E.S. 1987. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. *Water Resources Research*, 23, 1667-1673.
- Šimůnek, J., Jarvis, N.J., Van Genuchten, M.T., Gärdenäs, A. 2003. Review and comparison of models for describing flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 272, 14-35.
- Skopp, J.M. 2000. Physical properties of primary particles. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Smith, J.T., Comans, R.N.J. 1996. Modeling the diffusive transport and remobilisation of <sup>137</sup>Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 995-1004.
- Sollins, P., Homman, P., Caldwell, B.A. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74, 65-105.
- Sparks, D.L. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soil. *Advances in Agronomy*, 38, 231-266.
- Sparks, D.L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, San Diego, California, USA.

- Sparks, D.L. 1998. Kinetics of soil chemical phenomena: future directions. In: Huang, P.M. et al. (Eds.). *Future Prospects for Soil Chemistry*. Soil Science Society of America Publications. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Sparks, D.L. 2000. Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Sparks, D.L. 2001. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, 100, 303-319.
- Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA.
- Srivastava, R., Brusseau, M.L. 1996. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 1. Numerical model development and moments analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24, 117-143.
- Strawn, D.G., Sparks, D.L. 1999. Sorption kinetics of trace elements in soils and soil materials. In: Selim, H.M., Iskandar, K.I. (Eds.). *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- Szenknect, S. 2003. *Transfert de radioéléments en zone non-saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl*. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Szenknect, S., Ardois, C., Gaudet, J.-P., Barthès, V. 2005. Reactive transport of  $^{85}\text{Sr}$ : static and dynamic experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76, 139-165.

- Szenknect, S., Limousin, G., Barthès, V. 2005. Prediction of distribution coefficient of cobalt using stirred flow-through reactor experiments and empirical modeling: effects of pH, cobalt concentration and contact time. Actes du congrès “Consoil”, Bordeaux, 3-7 octobre 2005.
- Tan, T.C., Teo, W.K. 1987. Combined effect of carbon dosage and initial adsorbate concentration on the adsorption isotherm of heavy metals on activated carbon. *Water Research*, 21, 1183-1188.
- Tagami, K., Uchida, S. 1998. Aging effect on bioavailability of Mn, Co, Zn and Tc in Japanese agricultural soils under waterlogged conditions. *Geoderma*, 84, 3-13.
- Taylor, R.M., McKenzie, R.M. 1966. The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*, 4, 29-39.
- Taylor, S.R., Howard, K.W.F. 1987. A field study of scale-dependent dispersion in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 90, 11-17.
- Tessier, D. 1994. Rôle de l'eau sur les propriétés physiques des sols. *Sécheresse*, 5, 143-150.
- Thomasson, M.J., Wierenga, P.J. 2003. Spatial variability of the effective retardation factor in an unsaturated field soil. *Journal of Hydrology*, 272, 213-225.
- Thompson, H.A., Parks, G.A., Brown, G.E. 1999. Ambient-temperature synthesis, evolution, and characterization of cobalt-aluminum hydrotalcite-like solids. *Clays and Clay Minerals*, 47, 425-438.
- Thompson, H.A., Parks, G.A., Brown, G.E. 1999. Dynamic interactions of dissolution, surface adsorption, and precipitation in an aging cobalt(II)-clay-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1767-1779.

- Thompson, H.A., Parks, G.A., Brown, G.E. 2000. Formation and release of cobalt(II) sorption and precipitation products in aging kaolinite-water slurries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222, 241-253.
- Thomsen, A.B., Henriksen, K., Grøn, C., Møldrup, P. 1999. Sorption, transport, and degradation of quinoline in unsaturated soil. *Environmental Science and Technology*, 33, 2891-2898.
- Tiller, K.G., Honeysett, J.L., Hallsworth, E.G. 1969. The isotopically exchangeable form of native and applied cobalt in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 7, 43-56.
- Toride, N., Leij, F.J., Van Genuchten, M.T. 1995. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0. Research report 137. United States Salinity Laboratory, Riverside, California, USA.
- Toride, N., Leij, F.J. 1996. Convective-dispersive stream tube model for held-scale solute transport. I. Moment analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 342-352.
- Toride, N., Leij, F.J. 1996. Convective-dispersive stream tube model for held-scale solute transport. II. Examples and calibration. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 352-361.
- Torstenfelt, B., Andersson, K., Allard, B. 1982. Sorption of cesium and strontium on rocks and minerals. *Chemical Geology*, 36, 123-137.
- Towle, S.N., Bargar, J.R., Brown, G.E., Parks, G.A. 1997. Surface precipitation of Co(II)(aq) on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 62-82.
- Traina, S.J., Doner, H.E. 1985. Heavy metal induced releases on manganese(II) from a hydrous manganese dioxide. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 317-327.

- Turpault, M.-P., Bonnaud, P., Fichter, J., Ranger, J., Dambrine, E. 1996. Distribution of cation exchange capacity between organic matter and mineral fractions in acid forest soils (Vosges mountains, France). *European Journal of Soil Science*, 47, 545-556.
- Tyler, G. 2004. Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma*, 119, 277-290.
- Tyler, G., Olsson, T. 2001. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52, 151-165.
- Vanderborght, J., Vanclooster, M., Timmerman, A., Seuntjens, P., Mallants, D., Kim, D.-J., Jacques, D., Hubrechts, L., Gonzales, C., Feyen, J., Diels, J., Deckers, J. 2001. Overview of inert tracer experiments in key Belgian soil types: Relation between transport and soil morphological and hydraulic properties. *Water Resources Research*, 37, 2873-2888.
- Van Bladel, R., Laudelout, H. 1967. Apparent irreversibility of ion-exchange reactions in clay suspensions. *Soil Science*, 104, 134-137.
- Van Cappellen, P., Qiu, L. 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Research*, II 44, 1109-1128.
- Van Cappellen, P., Qiu, L. 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Research*, II 44, 1129-1149.
- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J. 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40, 473-480.



- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J. 1977. Mass transfer studies in sorbing porous media. II. Experimental evaluation with tritium ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ). Soil Science Society of America Journal, 41, 272-278.
- Van Ommen, H.C., Dijksma, R., Hendrickx, J.M.H., Dekker, L.W., Hulshof, J., Van den Heuvel, M. 1989. Experimental assessment of preferential flow paths in a field soil. Journal of Hydrology, 105, 253-262.
- Verburg, K., Baveye, P. 1994. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: A critical review. Clays and Clay Minerals, 42, 207-220.
- Vereecken, H., Jaekel, U., Esser, O., Nitzsche, O. 1999. Solute transport analysis of bromide, uranin and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment. Journal of Contaminant Hydrology, 39, 7-34.
- Villermaux, J. 1993. Génie de la Réaction Chimique. Conception et Fonctionnement des Réacteurs. Tec et Doc, Paris, France.
- Vogel, H.-J., Roth, K. 2003. Moving through scales of flow and transport in soil. Journal of Hydrology, 272, 95-106.
- Voice, T.C., Rice, C.P., Weber, W.J. 1983. Effects of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. Environmental Science and Technology, 17, 513-518.
- Wang, H.F., Ambe, S., Takematsu, M., Ambe, F. 2001. Multitracer studies on the effects of model acid rain on the adsorption of trace elements on soils. Radiochimica Acta, 89, 101-107.

- Ward, A.L., Kachanoski, R.G., Von Bertoldi, A.P., Elrick, D.E. 1995. Field and undisturbed-column measurement for predicting transport in unsaturated layered soil. *Soil Science Society of America Journal*, 59, 52-59.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbate arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251-2269.
- Wersin, P., Hochella, M.F., Persson, P., Redden, G., Leckie, J.O., Harris, D.W. 1994. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2829-2843.
- Wheatcraft, S.W., Tyler, S.W. 1988. An explanation of scale-dependent dispersivity in heterogeneous aquifers using concepts of fractal geometry. *Water Resources Research*, 24, 566-578.
- Wierenga, P.J., Van Genuchten, M.T. 1989. Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, 27, 35-42.
- Wilding, L.P., Rutledge, E.M. 1966. Cation-exchange capacity as a function of organic matter, total clay, and various clay fractions in a soil toposequence. *Soil Science Society of America Proceedings*, 30, 782-785.
- Wise, W.R. 1993. Effects of laboratory-scale variability upon batch and column. Determinations of nonlinearly sorptive behavior in porous media. *Water Resources Research*, 29, 2983-2992.

- Wright, W.R., Foss, J.E. 1972. Contributions of clay and organic matter to the cation exchange capacity of Maryland soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 36, 115-118.
- Yuan, T.L., Gammon, N., Leighty, R.G. 1967. Relative contribution of organic clay fractions to cation exchange capacity of sandy soils from several groups. *Soil Science*, 104, 123-129.
- Zachara, J.M., Resch, C.T., Smith, S.C. 1994. Influence of humic substances on  $\text{Co}^{2+}$  sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogical components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 553-566.
- Zhang, P.-C., Sparks, D.L. 1993. Kinetics of phenol and aniline adsorption and desorption on an organo-clay. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 340-345.
- Zhang, R. 1997. Determination of soil sorptivity and hydraulic conductivity from the disk infiltrometer. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 1024-1030.
- Zhang, R., Yang, J., Ye, Z. 1996. Solute transport through the vadose zone: a field study and stochastic analyses. *Soil Science*, 161, 270-277.
- Zhou, L., Selim, H.M. 2003. Scale-dependent dispersion in soils: an overview. *Advances in Agronomy*, 80, 223-263.
- Zimmerman, S., Koumoutsakos, P., Kinzelbach, W. 2001. Simulation of pollutant transport using a particle method. *Journal of Computational Physics*, 173, 322-347.
- Zysset, M., Schindler, P.W. 1996. The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 921-931.